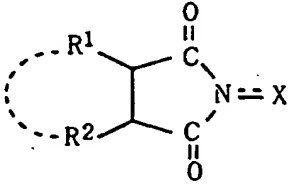
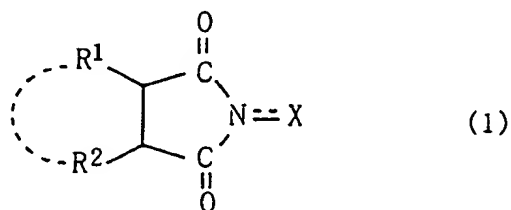




特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C07B 37/02, 37/04, 41/00, C07C 2/82, 13/615, 29/32, 31/137, 67/333, 69/675, 69/716, 69/732, C07D 307/32, 317/30, C08F 20/28, C08L 33/14 // B01J 31/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/35835</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月22日(22.06.00)</p>											
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06891</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月9日(09.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/353621</td> <td>1998年12月11日(11.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/353622</td> <td>1998年12月11日(11.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/65651</td> <td>1999年3月11日(11.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/136340</td> <td>1999年5月17日(17.05.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 石井康敬(ISHII, Yasutaka)(JP/JP) 〒569-1112 大阪府高槻市別所本町19-21 Osaka, (JP) 岩浜隆裕(IWAHAMA, Takahiro)(JP/JP) 〒560-0873 大阪府吹田市藤白台3丁目1番地 Osaka, (JP) 中野達也(NAKANO, Tatsuya)(JP/JP) 〒670-0094 兵庫県姫路市新在家中の町6-20 Hyogo, (JP)</p>	特願平10/353621	1998年12月11日(11.12.98)	JP	特願平10/353622	1998年12月11日(11.12.98)	JP	特願平11/65651	1999年3月11日(11.03.99)	JP	特願平11/136340	1999年5月17日(17.05.99)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa) 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスタビル202 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/353621	1998年12月11日(11.12.98)	JP											
特願平10/353622	1998年12月11日(11.12.98)	JP											
特願平11/65651	1999年3月11日(11.03.99)	JP											
特願平11/136340	1999年5月17日(17.05.99)	JP											
<p>(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF ORGANIC COMPOUNDS WITH IMIDE CATALYSTS</p> <p>(54)発明の名称 イミド化合物触媒を用いた有機化合物の製造法</p> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A process of reacting (A) a compound capable of forming a stable radical which is selected from among (A1) oxygen compounds having carbon-hydrogen bonds at the position adjacent to the oxygen atom, (A2) carbonyl compounds and (A3) compounds having hydrocarbon groups bearing methyne carbon with (B) a radical-scavenging compound selected from among (B1) unsaturated compounds, (B2) compounds having hydrocarbon groups bearing methyne carbon, and so on in the presence of molecular oxygen by the use of an imide catalyst represented by general formula (1) or the like to thereby obtain an adduct of the compound (B) with the compound (A), a product of substitution of the compound (B) with the compound (A), or oxides of both. In said formula, R¹ and R² are each hydrogen or the like, or alternatively R¹ and R² may be united to form a double bond or an aromatic or nonaromatic ring; and X is oxygen or hydroxyl. This process makes it possible to efficiently produce various organic compounds under mild conditions through addition or substitution by the use of molecular oxygen.</p>													

分子状酸素の存在下、下記式 (1)



(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子などを示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示す) で表されるイミド化合物などを触媒とし、(A) (A1) 酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物、(A2) カルボニル基含有化合物及び(A3) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物から選択された安定ラジカルを生成可能な化合物と、(B) (B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物などから選択されたラジカル捕捉性化合物とを反応させて、前記化合物(A)と化合物(B)との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を得る。

この製造法によれば、温和な条件下、分子状酸素を利用した付加又は置換反応により、各種の有機化合物を効率よく製造できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CJ	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

イミド化合物触媒を用いた有機化合物の製造法

5 技術分野

本発明は、イミド化合物触媒を用いた有機化合物の製造法、より詳細には、特定のイミド化合物と該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下で2つの化合物を反応させ、ラジカル機構により付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を製造する方法に関する。本発明は、また、医薬、農薬その他の精密化学品、感光性樹脂等の機能性高分子などの原料として有用なヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法、新規な α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体、新規な α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体、この化合物を単量体単位とする重合体、該重合体を含む感光性樹脂組成物、及び橋かけ環炭化水素基を有する新規な γ -ブチロラクトン誘導体に関する。

背景技術

炭素-炭素二重結合などを有する不飽和化合物やヘテロ原子含有化合物に種々の化合物を付加させて有用な有機化合物を得る方法が知られている。例えば、塩基の存在下、マロン酸ジエステルなどの活性メチレン化合物とアクリロニトリルなどの電子吸引基を有するオレフィンとを反応させると、求核的な付加反応により炭素-炭素結合が形成されて付加生成物が得られる（マイケル付加反応）。また、酸又は塩基の存在下で2種のカルボニル化合物を処理すると、一方のカルボニル化合物が他方のカルボニル化合物に求核的に付加して、炭素-炭素結合が形成され、アルドール縮合物が得られる。

しかし、これらの方法は、通常、酸又は塩基の存在下で反応が実施されるため、酸や塩基に弱い置換基を有する化合物に対しては適用できない。また、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子などに、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第3級炭素原子などを結合させることは困難である。

また、ラジカル機構による炭素-炭素二重結合への付加反応や炭素-炭素結合を形成するカップリング反応も知られている。しかし、温和な条件下で、例えば分子状酸素により効率よく付加又は置換反応生成物又はその酸化生成物を得る方法はほとんどない。

一方、ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法として、いくつかの方法が知られている。例えば、ヨーロッパ特許公開公報第2103686号には、グリオキシル酸とイソブチレンとを反応させてパントラクトンを合成する方法が開示されている。特開昭61-282373号公報には、グリオキシル酸水化物とt-ブチルアルコールとを反応させて同じくパントラクトンを製造する方法が開示されている。テトラヘドロン (Tetrahedron)、933 (1979) には、4-ヒドロキシ-2-メチル-5,5,5-トリクロロ-1-ペンテンを加水分解して2-ヒドロキシ-4-メチル-4-ペンテン酸とし、次いでこれを塩酸存在下で環化することによりパントラクトンを合成する方法が報告されている。さらに、日本化学会春期年会講演予講集II、第1015頁 (1998年) には、 α -アセトキシ- α , β -不飽和カルボン酸エステルと2-プロパノールの混合液に光照射すると、対応する α -アセトキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン誘導体が生成することが報告されている。しかし、上記の各方法は、一般に原料の入手が容易でなかったり、反応に特殊な条件を必要とする。

また、(1) α 位にヒドロキシル基を有し且つ γ 位に非芳香族性炭素環が結合したスピロタイプの γ -ブチロラクトン誘導体、(2) α 位にヒドロキシル基を有し、 β 位にハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基を有し、且つ γ 位に結合している基が水素原子、炭化水素基又は複素環式基である γ -ブチロラクトン誘導体、(3) α 位にヒドロキシル基を有すると共に、 γ 位に水素原子と、炭化水素基及び複素環式基から選択された基とが結合している γ -ブチロラクトン誘導体、及び(4) γ 位に橋かけ環炭化水素基が結合した α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体及びその(メタ)アクリロイル体は知られていない。さらに、 β 位にヒドロキシル基を有する γ -ブチロラクトン誘導体を簡易に且つ効率よく得る方法もほとんどない。

また一方、半導体集積回路の微細パターンの形成には、薄膜を形成した基板上をレジストで被覆し、選択露光により所望のパターンの潜像を形成した後、現像によりレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術が利用されている。このリソグラフィ技術においては、露光源として、g 線、i 線などの紫外線が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より短波長の遠紫外線、真空紫外線、エキシマレーザー光線、電子線、X 線などの放射線が利用されるようになっている。

上記のような短波長の露光源(ArFエキシマレーザーなど)を用いて微細なパターンを形成するには、用いるレジストが露光源の波長において透明性に優れているとともに、基板に対する密着性に優れ、ドライエッチング耐性を有し、且つ現像時における現像液溶解性に優れていることが要求される。近年、このようなレジスト材料として橋かけ環やラクトン環を有する重合性モノマーの重合体が注目されている。

例えば、特開平 9-73173 号公報には、短波長の露光源に適した
フォトレジストとして、アダマンタンなどの脂環式炭化水素基で保護さ
れ且つ酸により脱離してアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む重
合体と酸発生剤とを含むレジスト材料が提案されている。このレジスト
5 材料は、芳香環を含まないため上記 ArF エキシマレーザー光等に対し
て透明であり、ドライエッチング耐性にも優れる。しかし、このレジス
ト材料は、現像時において、光照射により発生した酸による保護部の脱
離性が十分でなく、現像液に速やかに溶解しない場合がある。そのため
、解像性（感光性、感度）の点で未だ十分とは言えない。また、基板に
10 対する密着性の点でも十分とは言えない。

発明の開示

従って、本発明の目的は、温和な条件下、付加又は置換反応により有
機化合物を効率よく製造する方法を提供することにある。

15 本発明の他の目的は、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子
や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子に、直接ヒドロキシメチル基
、アルコキシメチル基、アシル基、第 3 級炭素原子などを結合できる有
機化合物の製造方法を提供することにある。

20 本発明のさらに他の目的は、アルコールと不飽和化合物と酸素から、
対応する 1, 3-ジヒドロキシ化合物を収率よく得る方法を提供するこ
とにある。

本発明の他の目的は、入手容易な原料から温和な条件下で α -ヒドロ
キシ- γ -ブチロラクトン誘導体を製造する方法を提供することにある
。

25 本発明のさらに他の目的は、 γ 位に非芳香族性炭素環が結合したスピ
ロタイプの α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を提供すること

にある。

本発明の他の目的は、 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を簡易に効率よく製造する方法を提供することにある。

5 本発明のさらに他の目的は、光照射により生成する酸の作用により速やかに現像液に溶解し、微細なパターンを安定且つ高い精度で形成できる感応性樹脂組成物、並びに該感応性樹脂組成物を得る上で有用な酸感応性重合体とその原料化合物を提供することにある。

10 本発明の他の目的は、基板に対する密着性に優れたレジスト被膜を形成できる感応性樹脂組成物、並びに該感応性樹脂組成物を得る上で有用な酸感応性重合体とその原料化合物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、 γ 位に橋かけ環炭化水素基が結合した新規な α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体及びその（メタ）アクリロイル体を提供することにある。

15 本発明の他の目的は、フォトレジスト用樹脂組成物を構成する酸感応性重合体のモノマー原料として有用な新規な γ -ブチロラクトン誘導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、アルコールと不飽和化合物と酸素から、対応する共役不飽和化合物を得る方法を提供することにある。

20 本発明の他の目的は、アセタールと不飽和化合物と酸素から、対応する β -ヒドロキシアセタール化合物を収率よく得る方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、メチン炭素原子を有する化合物と不飽和化合物と酸素から、対応するヒドロキシ化合物を収率よく得る方法を提供することにある。

25 本発明の他の目的は、メチン炭素原子を有する化合物と不飽和化合物と酸素から、対応するカルボニル化合物を収率よく得る方法を提供する

ことにある。

本発明のさらに他の目的は、メチン炭素原子を有する化合物と不飽和化合物と酸素から、電子吸引基含有化合物を収率よく得る方法を提供することにある。

- 5 本発明の他の目的は、アルコールとメチン炭素原子を有する化合物と酸素から、対応するカップリング生成物を収率よく得る方法を提供することにある。

10 本発明のさらに他の目的は、メチン炭素原子を有する化合物と酸素から、対応するカップリング生成物を収率よく得る方法を提供することにある。

15 本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造のイミド化合物を触媒として用いると、酸素及び／又は前記イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下、安定なラジカルを生成可能な化合物とラジカル捕捉性化合物との反応により、温和な条件で対応する付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物が得られることを見出した。

20 また、分子状酸素の存在下、特定構造のイミド化合物を触媒として、アルコールと α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させると、温和な条件で対応する α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を得られること、前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒に溶解させることにより、簡易に且つ効率よく対応する β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体に異性化できること、前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体から誘導される（メタ）アクリル酸エステル誘導体を単量体とする重合体をフォトレジスト用樹脂として用いると、光照射により光酸発生剤から生成する酸によって重合体から前記前記ラクトン環部位が速やかに脱離し、該重合体及び脱離成分が現像液に容易に溶

25

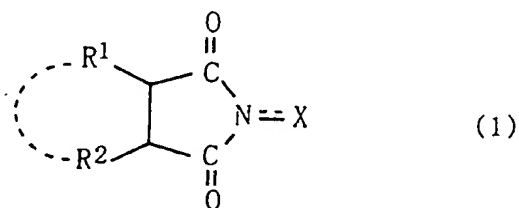
解して除去でき、解像性や現像効率を大きく向上できると共に、基板に対する密着性にも優れることを見出した。

さらに、橋かけ環炭化水素基を有するアルコールと α , β -不飽和カルボン酸誘導体とを、分子状酸素の存在下、特定構造のイミド化合物を触媒として反応させると、 γ 位に橋かけ環炭化水素基が結合した新規な α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を得られること、及び該 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を (メタ) アクリロイル化することにより、酸感応性重合体のモノマー原料として有用な新規な γ -ブチロラクトン誘導体が見出された。

さらにまた、分子状酸素の存在下、特定構造のイミド化合物を触媒として、特定のアルコール又はメチン炭素原子を有する化合物と特定の不飽和化合物とを反応させると、温和な条件で対応する共役不飽和化合物又は電子吸引性基含有化合物が見出された。

本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明は、下記式 (1)



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。X は酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は

芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)

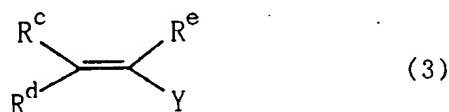
で表されるイミド化合物触媒と、酸素及び／又は該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下、(A) (A1) 酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物、(A2) カルボニル基含有化合物、及び(A3) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物から選択された安定なラジカルを生成可能な化合物と、(B) (B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物及び(B3) ヘテロ原子含有化合物から選択されたラジカル捕捉性化合物(但し、化合物(A)として1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体を用いる場合には、前記(B1)及び(B3)から選択されたラジカル捕捉性化合物)とを反応させて、前記化合物(A)と化合物(B)との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を得ることを特徴とする有機化合物の製造法を提供する。

- 15 前記有機化合物の製造法において、分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A11) 下記式(2)

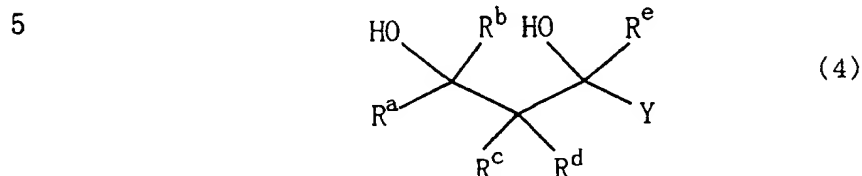


- 20 (式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるアルコールと、(B11) 下記式(3)



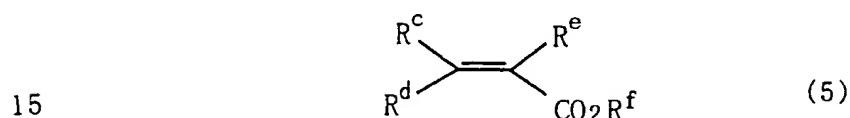
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 Y は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)で表される活性オレフィンとを反応させることにより、下記式(4)



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 Y は前記に同じ)

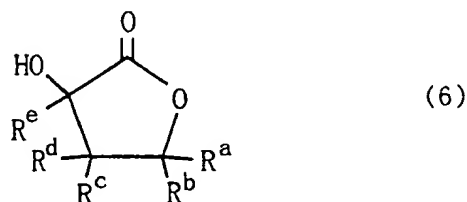
10 で表される1, 3-ジヒドロキシ化合物を得ることができる。

本発明は、また、分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A11)前記式(2)で表されるアルコールと、(B12)下記式(5)



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

20 で表される α , β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させて、下記式(6)

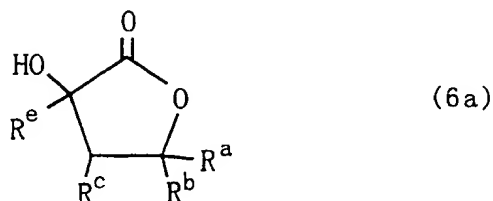


(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e は前記に同じ)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法を提供する。

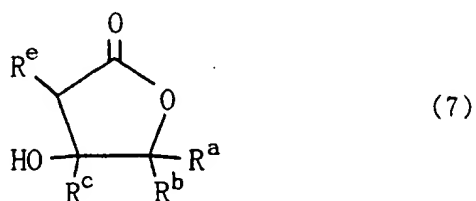
本発明は、さらに、下記式(6a)

5



10 (式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c と R^f は、互いに結合して、隣接する炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

15 で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒中に溶解させ、下記式(7)

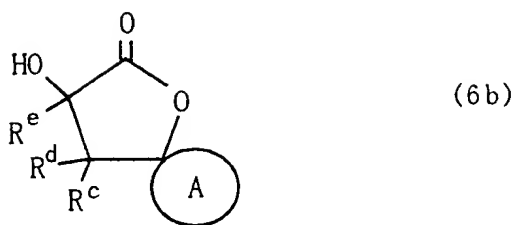


20

(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は前記に同じ)

で表される β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法を提供する。

25 本発明は、さらにまた、下記式(6b)

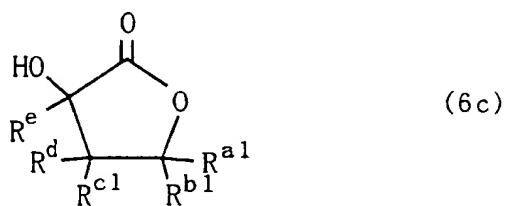


5

(式中、環 A は非芳香族性炭素環を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

10 で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体（以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 1」と称することがある）を提供する。

本発明は、また、下記式 (6c)



15

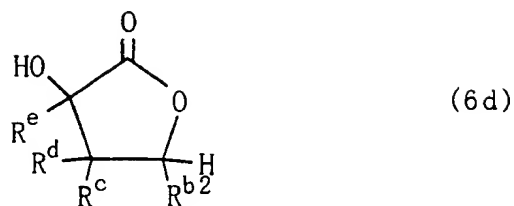
(式中、 R^{a1} 、 R^{b1} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a1} 及び R^{b1} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^{c1} はハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基を示し、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^{c1} 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合と共に環を形成してもよい)

20

25 で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体（以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 2」と称することがある）を提

供する。

本発明は、さらに、下記式 (6d)

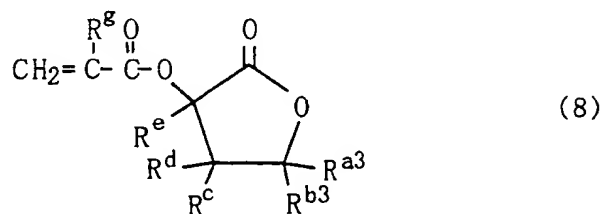


(式中、 R^{b2} は、同一又は異なって、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。

10 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体(以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体3」と称することがある)を提供する。

15 本発明は、さらにまた、下記式(8)



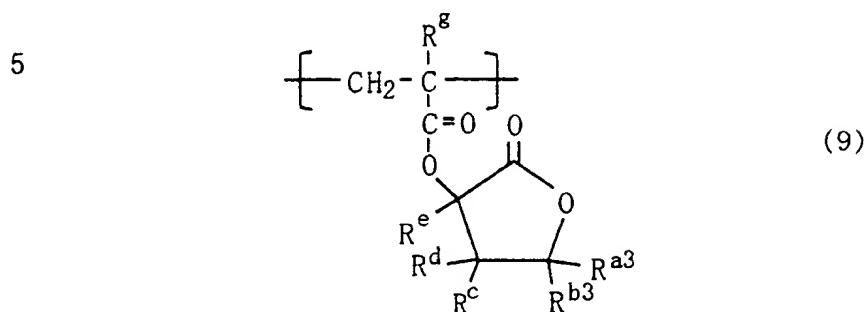
20

(式中、 R^{a3} 、 R^{b3} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a3} 及び R^{b3} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^e は水素原子又はメチル基を示す)

25

で表される α - (メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を提供する。

本発明は、また、下記式 (9)



10

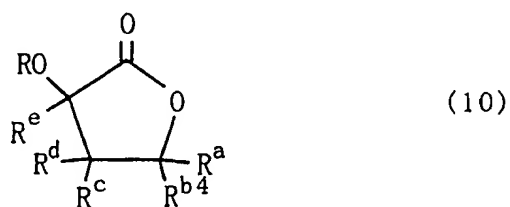
(式中、 R^{a3} 、 R^{b3} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a3} 及び R^{b3} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^e は水素原子又はメチル基を示す)

15

で表される構造単位を有する重合体を提供する。

本発明は、さらに、上記の重合体と光酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物を提供する。

20 本発明は、さらにまた、下記式 (10)



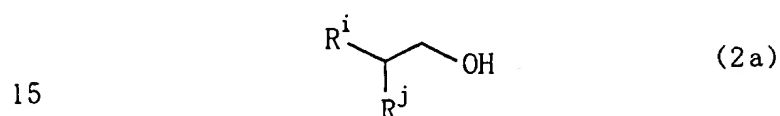
25

(式中、 R は水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、 R^a 、 R^c 、

R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $R^{b,d}$ は橋かけ環炭化水素基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい）
で表されるγ－ブチロラクトン誘導体を提供する。

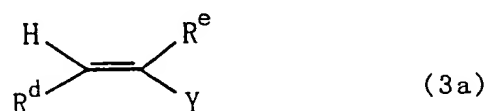
- 5 このγ－ブチロラクトン誘導体において、橋かけ環炭化水素基は、2環系又は3環系の橋かけ環炭化水素基であってもよい。また、橋かけ環炭化水素基における橋かけ環には、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などが含まれる。
- 10

本発明は、さらに、分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A12)下記式(2a)



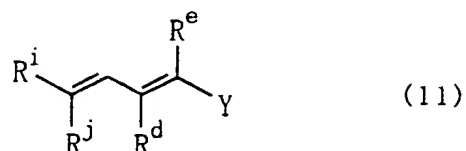
(式中、 R^i 、 R^j は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^i 、 R^j は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

- 20 で表されるアルコールと、(B13)下記式(3a)



- (式中、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、
25 Yは電子吸引性基を示す。 R^d 、 R^e 、Yは互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式 (11)

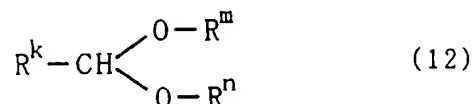


5

(式中、 R^d 、 R^e 、 R^i 、 R^j 、 Y は前記に同じ)

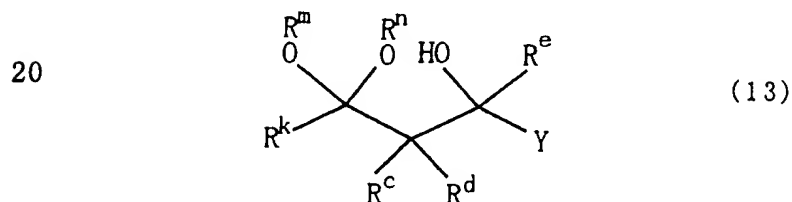
で表される共役不飽和化合物を得る共役不飽和化合物の製造法を提供する。

前記有機化合物の製造法において、分子状酸素の存在下、式 (1) で
10 表されるイミド化合物を触媒とし、(A13) 下記式 (12)



(式中、 R^k 、 R^m 、 R^n は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を
15 示す。 R^m 、 R^n は、互いに結合して、式中に示される隣接する2個の酸素原子及び炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるアセタールと、(B11) 前記式 (3) で表される活性オレフィンとを反応させることにより、下記式 (13)



20

(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^k 、 R^m 、 R^n 、 Y は前記に同じ)

25 で表される β -ヒドロキシアセタール化合物を得ることができる。

また、前記有機化合物の製造法において、分子状酸素の存在下、式 (

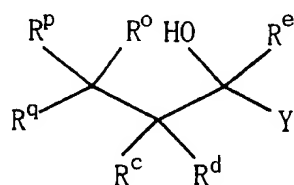
1) で表されるイミド化合物を触媒とし、(A31) 下記式 (14)



5

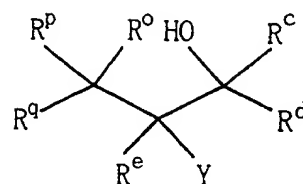
(式中、 R^o 、 R^p 、 R^q は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^o 、 R^p 、 R^q は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

10 で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B11) 上記式 (3) で表される活性オレフィンとを反応させることにより、下記式 (15) 及び式 (16)



15

(15)

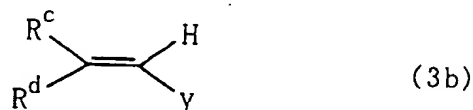


(16)

(式中、 R^o 、 R^d 、 R^e 、 R^o 、 R^p 、 R^q 、 Y は前記に同じ)

20 から選択された少なくとも1種のヒドロキシ化合物を得ることができる。

また、前記有機化合物の製造法において、分子状酸素の存在下、前記式 (1) で表されるイミド化合物を触媒とし、(A31) 上記式 (14) で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B14) 下記式 (3b)

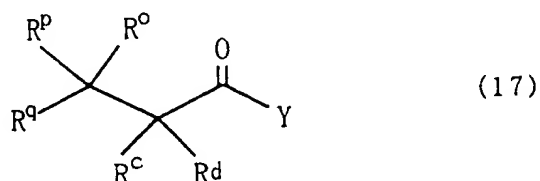


25

(式中、 R^c 、 R^d は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す。 R^c 、 R^d 、 Y は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される活性オレフィンとを反応させることにより、下記式 (17)

5



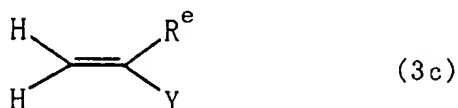
(式中、 R^c 、 R^d 、 R^p 、 R^q 、 Y は前記に同じ)

10

で表されるカルボニル化合物を得ることができる。

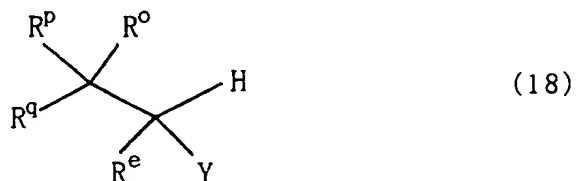
本発明は、また、分子状酸素の存在下、前記式 (1) で表されるイミド化合物を触媒とし、(A31) 前記式 (14) で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B15) 下記式 (3c)

15



(式中、 R^e は水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す) で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式 (18)

20



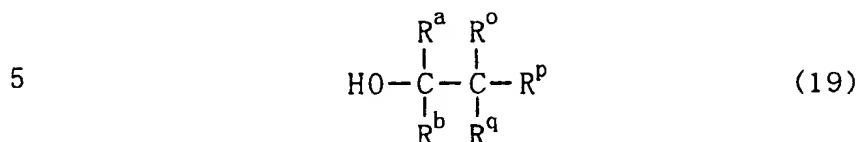
(式中、 R^c 、 R^d 、 R^p 、 R^q 、 Y は前記に同じ)

で表される有機化合物を得る電子吸引基含有化合物の製造法を提供する

25

また、前記有機化合物の製造法において、分子状酸素の存在下、前記

式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A11)前記式(2)で表されるアルコールと、(B21)前記式(14)で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、下記式(19)



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^o 、 R^p 、 R^q は前記に同じ)

で表されるアルコールを得ることができる。

10 さらに、前記有機化合物の製造法において、分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A32)下記式(14a)

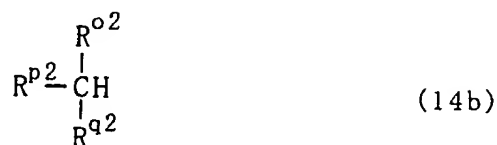


15

(式中、 R^{o1} 、 R^{p1} 、 R^{q1} は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^{o1} 、 R^{p1} 、 R^{q1} は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B22)下記式(14b)

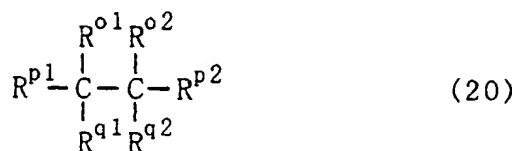
20



(式中、 R^{o2} 、 R^{p2} 、 R^{q2} は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^{o2} 、 R^{p2} 、 R^{q2} は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

25

で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、
下記式 (20)



(式中、 R^{o1} 、 R^{p1} 、 R^{q1} 、 R^{o2} 、 R^{p2} 、 R^{q2} は前記に同じ)

で表されるカップリング生成物を得ることができる。

上記の有機化合物の製造法、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘
導体の製造法、共役不飽和化合物の製造法及び電子吸引基含有化合物の
製造法において、金属化合物を助触媒として用いることができる。

なお、本明細書における「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、
例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、
ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用い
る。

発明を実施するための最良の形態

[イミド化合物]

本発明において触媒として用いられる前記式 (1) で表されるイミド
化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、
臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル
、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -ブチル
、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基な
どの炭素数 1 ～ 10 程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。
好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数 1 ～ 6 程度、特に炭素数
1 ～ 4 程度の低級アルキル基が挙げられる。

アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数 1 ～ 10 程度、好ましくは炭素数 1 ～ 6 程度、特に炭素数 1 ～ 4 程度の低級アルコキシ基が含まれる。

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が 1 ～ 10 程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が 1 ～ 6 程度、特に 1 ～ 4 程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数 1 ～ 6 程度のアシル基が例示できる。

前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記式 (1) において、 R^1 及び R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香属性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は 5 ～ 12 員環、特に 6 ～ 10 員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい

芳香族環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族性環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有

5 していてもよい。

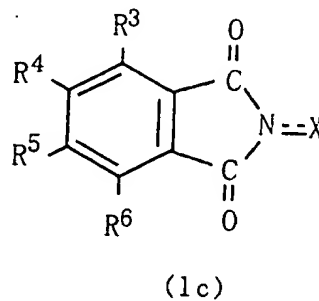
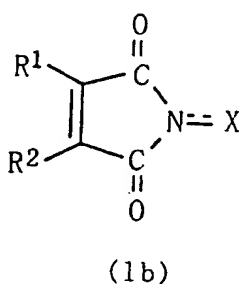
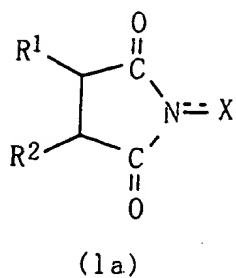
前記式（１）において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

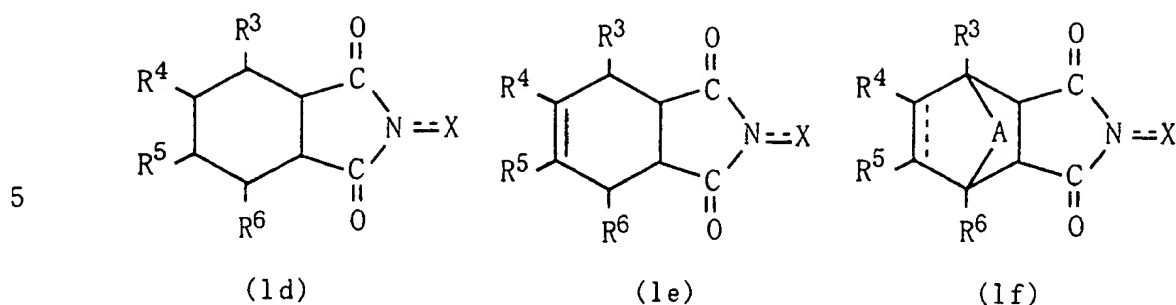
前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式（１）中に示される

10 N－置換環状イミド基がさらに１又は２個結合していてもよい。例えば、R¹又はR²が炭素数２以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する２つの炭素原子を含んで前記N－置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、R¹及びR²が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N－置換環状イミド基が形成

15 されていてもよい。さらに、R¹及びR²が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する２つの炭素原子を含んで前記N－置換環状イミド基が形成されていてもよい。

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。





(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(1f)中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 は前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい。Xは前記に同じ)

10

15

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。

20

25

置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。 R^3

～R⁶が互いに結合して形成する環としては、前記R¹及びR²が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の5～12員環が好ましい。

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサントラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

式(1)で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンNH₂OHとを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物

が含まれる。

特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド等が含まれる。

式(1)で表されるイミド化合物は一種又は二種以上使用できる。前記イミド化合物は、担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。

前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記安定なラジカルを生成可能な化合物(A)及びラジカル捕捉性化合物(B)のうち少量用いる方の化合物1モルに対して0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル、さらに好ましくは0.01~0.4モル程度であり、0.05~0.35モル程度である場合が多い。

[助触媒]

本発明の方法では、前記イミド化合物とともに、助触媒として金属化合物を用いてもよい。前記イミド化合物と金属化合物とを併用することにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

この金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表1~15族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素(Li、Na、Kなど)、2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni

、P d、P t など)、1 1 族元素 (C u など)、1 2 族元素 (Z n など)、1 3 族元素 (B、A l、I n など)、1 4 族元素 (S n、P b など)、1 5 族元素 (S b、B i など) などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素 (周期表 3 ~ 1 2 族元素) が含まれる。なかでも
5、周期表 5 ~ 1 1 族元素、特に、6 族、7 族及び 9 族元素が好ましく、とりわけ、V、M o、C o、M n などが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されないが、0 ~ 6 価程度である場合が多い。

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物 (複合酸化物を含む)、ハロゲン化物 (フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)
10)、オキソ酸塩 (例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、オキソ酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物; 有機酸塩 (例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、O H (ヒドロキシ)、アルコキシ (メトキシ
15)、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル (アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル (メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子 (塩素、臭素など)、C O、C N、酸素原子、H₂O (アコ
20)、ホスフィン (トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど) のリン化合物、N H₃ (アンミン)、N O、N O₂ (ニトロ)、N O₃ (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸
25コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物; 酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩; コ

バルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、モリブデン化合物の例としては、水酸化モリブデン、酸化モリブデン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸又はその塩、ケイモリブデン酸又はその塩などの無機化合物；モリブデンカルボニル、ビス（アセチルアセトナト）ジオキソモリブデン、クロトリカルボニル（ η -シクロペンタジエニル）モリブデン、ジブロモビス（ η -シクロペンタジエニルモリブデンなどの錯体等の0～6価のモリブデン化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト、バナジウム又はモリブデン化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は、単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。特に、2価の金属化合物（例えば2価のコバルト化合物）と3価の金属化合物（例えば3価のコバルト化合物）とを組み合わせ用いることにより、目的化合物の収率や選択率を向上させることができる。

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記化合物（A）及び化合物（B）のうち少量用いる方の化合物1モルに対して、0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.002～0.1モル程度であり、0.005～0.05モル程度である場合が多い。

〔酸素、ラジカル発生剤〕

酸素としては、分子状酸素及び発生期の酸素の何れであってもよい。

分子状酸素としては、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが有利である。酸素は前記化合物（A）及び化合物（B）のうち少量用

5 いる方の化合物に対して過剰モル使用してもよい。

本発明で用いるラジカル発生剤としては、広い意味に用い、前記イミド化合物の窒素原子に結合している酸素原子にラジカル（ $>NO\cdot$ ）を生成可能な物質であればよい。このようなラジカル発生剤として、例えば、ハロゲン（ヨウ素、臭素、塩素など）、過酸化物などのラジカル開

10 始剤；一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物などの酸素原子含有ガス（酸化性ガス）；電極；アルデヒドなどの過酸化物前駆体などが挙げられる。なお、前記金属化合物はラジカル発生剤にも分類できる。これらのラジカル発生剤は1種又は2種以上混合して使用できる。前記ラジカル発生剤の使用量は触媒量であってもよいが、前記化合物（A）及び化合物（B）のうち少量用いる方の化合物に対して過剰モル使用してもよい

15 。

酸素とラジカル発生剤とは何れか一方のみを用いてもよく、両者を併用してもよい。

[安定なラジカルを生成可能な化合物（A）]

20 安定なラジカルを生成可能な化合物（A）には、（A1）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有する酸素原子含有化合物、（A2）カルボニル基含有化合物、及び（A3）メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物が含まれる。これらの化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種

25 々の置換基を有していてもよい。前記安定なラジカルを生成可能な化合物（A）は、本反応においてラジカル供与性化合物として機能する。

酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有する酸素原子含有化合物（A1）としては、（A1-1）第1級又は第2級アルコール、（A1-2）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するエーテル、（A1-3）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するアセタール（ヘミアセタールも含む）などが例示できる。

前記第1級又は第2級アルコール（A1-1）には、広範囲のアルコールが含まれる。アルコールは、1価、2価又は多価アルコールの何れであってもよい。

代表的な第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1～30（好ましくは1～20、さらに好ましくは1～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

代表的な第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-オクタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオールや2,3-ペンタンジオールなどのビシナルジオ

ール類などの炭素数 3 ～ 30（好ましくは 3 ～ 20、さらに好ましくは 3 ～ 15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第 2 級アルコール；1-シクロペンチルエタノール、1-シクロヘキシルエタノールなどの、ヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素（シクロアルキル基など）とが結合している第 2 級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、2-シクロヘキセン-1-オール、2-アダマンタノール、橋頭位にヒドロキシル基を 1 ～ 4 個有する 2-アダマンタノール、アダマンタン環にオキシ基を有する 2-アダマンタノールなどの 3 ～ 20 員（好ましくは 3 ～ 15 員、さらに好ましくは 5 ～ 15 員、特に 5 ～ 8 員）程度の飽和又は不飽和脂環式第 2 級アルコール（橋かけ環式第 2 級アルコールを含む）；1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第 2 級アルコール；1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第 2 級アルコールなどが含まれる。

さらに、代表的なアルコールには、1-アダマンタンメタノール、 α -メチル-1-アダマンタンメタノール、 α -エチル-1-アダマンタンメタノール、 α -イソプロピル-1-アダマンタンメタノール、3-ヒドロキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノール、3-カルボキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノール、 α -メチル-3a-パーヒドロインデンメタノール、 α -メチル-4a-デカリンメタノール、8a-ヒドロキシ- α -メチル-4a-デカリンメタノール、 α -メチル-4a-パーヒドロフルオレンメタノール、 α -メチル-4a-パーヒドロアントラセンメタノール、 α -メチル-8a-パーヒドロフェナントレンメタノール、 α -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンメタノール、6-ヒドロキシ- α -メチル-2-トリシク

ロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタノール、 α -メチル-2 a-パー
ヒドロアセナフテンメタノール、 α -メチル-3 a-パーヒドロフェナ
レンメタノール、 α -メチル-1-ノルボルナンメタノール、 α -メチ
ル-2-ノルボルネン-1-メタノールなどの橋かけ環炭化水素基を有
5 するアルコール（ヒドロキシル基が結合している炭素原子に橋かけ環炭
化水素基が結合している化合物など）も含まれる。

好ましいアルコールには、第2級アルコール（例えば、2-プロパノ
ール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール；1-シク
ロヘキシルエタノールなどのヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪
10 族炭化水素基（例えば、C₁₋₄アルキル基、C₆₋₁₄アリール基など）と
非芳香族性炭素環式基（例えば、C₃₋₁₅シクロアルキル基又はシクロア
ルケニル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロペンタノ
ール、シクロヘキサノール、2-アダマンタノールなどの3～15員程
度の脂環式第2級アルコール；1-フェニルエタノールなどの芳香族第
15 2級アルコール）、及び前記橋かけ環炭化水素基を有するアルコールが
含まれる。

前記酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテル (A1-2) と
しては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエ
ーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエ
20 ーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジアリルエ
ーテル、メチルビニルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族エ
ーテル類；アニソール、フェネトール、ジベンジルエーテル、フェニルベ
ンジルエーテル等の芳香族エーテル類；テトラヒドロフランなどの環状
エーテル類などが挙げられる。

25 前記酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するアセタール (A1-3)
としては、例えば、アルデヒドとアルコールや酸無水物などから誘導さ

れるアセタールが挙げられ、該アセタールには環状アセタール及び非環状アセタールが含まれる。前記アルデヒドとして、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、デカナールなどの脂肪族アルデヒド；シクロペンタンカルバルデヒド、シクロヘキサンカルバルデヒドなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。また、前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、ベンジルアルコールなどの一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジブロモ-1, 3-プロパンジオールなどの二価アルコールなどが挙げられる。代表的なアセタールとして、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-エチル-1, 3-ジオキソランなどの1, 3-ジオキソラン化合物；2-メチル-1, 3-ジオキサンなどの1, 3-ジオキサン化合物；アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジアルキルアセタール化合物などが例示される。

前記カルボニル基含有化合物 (A2) には、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、アセトフェノンなどの鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの環状ケトン類；ビアセチル (2, 3-ブタンジオン)、2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘキサンジオン、ビベンゾイル (ベンジル)、アセチルベンゾイル、シクロペンタン-1, 2-ジオン、シクロヘキサン-1, 2-ジオンなどの1, 2-ジカルボニル化合物 (α -ジケトン類など)；アセトイン、ベンゾインなどの α -ケトアルコール類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ヘキサナールなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキシルアルデヒドなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒドなどの芳香族アル

デヒドなどが含まれる。好ましいカルボニル基含有化合物は、鎖状ケトン類、1, 2-ジカルボニル化合物 (α -ジケトン類など)、 α -ケトアルコール類などのケトン類である。

前記メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物 (A3) には、
5 (A3-1) 環の構成単位としてメチン基 (すなわち、メチン炭素-水素結合) を含む環状化合物、(A3-2) メチン炭素原子を有する鎖状化合物が含まれる。

環状化合物 (A3-1) には、(A3-1a) 少なくとも1つのメチン基を有する橋かけ環式化合物、(A3-1b) 環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物 (脂環式炭化水素など) などが含まれる。なお、前記橋かけ環式化合物には、2つの環が2個の炭素原子を共有している化合物、
10 例えば、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加生成物なども含まれる。

橋かけ環式化合物 (A3-1a) としては、例えば、デカリン、ビシクロ
15 [2. 2. 0] ヘキサン、ビシクロ [2. 2. 2] オクタン、ビシクロ [3. 2. 1] オクタン、ビシクロ [4. 3. 2] ウンデカン、ビシクロ [3. 3. 3] ウンデカン、ツジョン、カラン、ピナン、ピネン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルナン、ノルボルネン、カンファー、ショウノウ酸、カンフェン、トリシクレン、トリシクロ [5. 2. 1. 0³
20 ⁸] デカン、トリシクロ [4. 2. 1. 1². ⁵] デカン、エキソトリシクロ [5. 2. 1. 0². ⁶] デカン、エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0². ⁶] デカン、トリシクロ [4. 3. 1. 1². ⁵] ウンデカン、トリシクロ [4. 2. 2. 1². ⁵] ウンデカン、エンドトリシクロ [5. 2. 2. 0². ⁶] ウンデカン、アダマンタン、1-アダマンタノール、1-クロロアダマンタン、1-メチルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、1-メトキシアダマンタン、1-カルボキシアダマンタン、1
25

ーメトキシカルボニルアダマンタン、1-ニトロアダマンタン、テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアセナフテン、ペルヒドロフェナントレン、ペルヒドロフェナレン、ペルヒドロインデン、キヌクリジンなどの2～4環式の
5 橋かけ環式炭化水素又は橋かけ複素環化合物及びそれらの誘導体などが挙げられる。これらの橋かけ環式化合物は、橋頭位（2環が2個の原子を共有している場合には接合部位に相当）にメチン炭素原子を有する。

環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）としては、1-メチルシクロペンタン、1-メチルシクロヘキサン、リモネン、
10 メンテン、メントール、カルボメントン、メントンなどの、炭素数1～20（好ましくは1～10）程度の炭化水素基（例えば、アルキル基など）が環に結合した3～15員程度の脂環式炭化水素及びその誘導体などが挙げられる。環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）は、環と前記炭化水素基との結合部位にメチン炭素原子を有する
15 。

メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）としては、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、3-メチル
20 ルオクタンなどの炭素数4～20（好ましくは、4～10）程度の脂肪族炭化水素類およびその誘導体などが例示できる。

〔ラジカル捕捉性化合物（B）〕

ラジカル捕捉性化合物（B）には、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物が含まれる。これらの化合物は単独で用いてもよく2種以上を
25 併用してもよい。また、これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種

々の置換基を有していてもよい。

不飽和化合物 (B1) には、不飽和結合を有する広範囲の化合物が含まれる。このような化合物として、例えば、(B1-1) 炭素-炭素不飽和結合の隣接位に電子吸引基を有する不飽和化合物 [活性オレフィン (電子不足オレフィン) などの活性不飽和化合物]、(B1-2) 炭素-炭素三重結合を有する化合物、(B1-3) 芳香族性環を有する化合物、(B1-4) ケテン類、(B1-5) イソシアネート又はチオシアネート化合物などが例示できる。

前記活性不飽和化合物 (B1-1) としては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸フェニル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチル、2-ペンテン酸メチル、2-オクテン酸メチルなどの α , β -不飽和エステル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチル-1-プロペニルケトンなどの α , β -不飽和ケトン類；プロペナール、クロトンアルデヒドなどの α , β -不飽和アルデヒド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α , β -不飽和ニトリル類；(メタ) アクリル酸、クロトン酸などの α , β -不飽和カルボン酸類；(メタ) アクリルアミドなどの α , β -不飽和カルボン酸アミド類；N-(2-プロペニリデン) メチルアミン、N-(2-ブテニリデン) メチルアミンなどの α , β -不飽和イミン類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンなどのスチレン誘導体等の炭素-炭素不飽和結合の隣接位にアリール基が結合している化合物；ブタジエン、イソプレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエン、ビニルアセチレン、シクロペンタジエン誘導体などの共役ジエン類 (二重結合と三重結合とが共役している化合物も含む) などが挙げられる。

前記炭素－炭素三重結合を有する化合物（B1-2）としては、メチルアセチレン、1－ブチンなどが挙げられる。芳香族性環を有する化合物（B1-3）には、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族性炭素環を有する化合物；ピロール環、フラン環、チオフェン環などの芳香族性複素環を
5 有する化合物などが含まれる。ケテン類（B1-4）には、ケテン、2－メチルケテンなどが含まれる。イソシアネート又はチオシアネート化合物（B1-5）には、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、フェニルチオシアネートなどが含まれる。

10 メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（B2）としては、前記（A3）として例示した化合物などが挙げられる。反応においては、化合物（A3）及び化合物（B2）として同一の化合物を用いてもよい。

ヘテロ原子含有化合物（B2）には、（B2-1）イオウ原子を有する化合物、（B2-2）窒素原子を有する化合物、（B2-3）リン原子を有する化合物、（B2-4）酸素原子を有する化合物などが含まれる。イオウ原子を有
15 する化合物（B2-1）としては、例えば、スルフィド類、チオール類などが挙げられる。窒素原子を有する化合物（B2-2）としては、例えば、アミン類などが挙げられる。リン原子を有する化合物（B2-3）としては、例えば、ホスファイト類などが挙げられる。また、酸素原子を有する化
20 合物（B2-4）としては、例えば、N－オキシド類などが挙げられる。

なお、本発明では、化合物（A）として1，2－ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体を用いる場合には、化合物（B）として前記（B1）及び（B3）から選択されたラジカル捕捉性化合物を用いる。この
1，2－ジカルボニル化合物としては、前記カルボニル基含有化合物（
25 A2）として例示した1，2－ジカルボニル化合物（ α －ジケトン類など）が挙げられる。また、1，2－ジカルボニル化合物のヒドロキシ還元

体には、前記カルボニル基含有化合物（A2）として例示した α -ケトアルコール類や、前記第1級又は第2級アルコール（A1-1）として例示したビシナルジオール類が含まれる。

安定なラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

安定なラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との比率は、両化合物の種類（価格、反応性）や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、化合物（A）を化合物（B）に対して過剰（例えば、2～50モル倍程度）に用いてもよく、逆に、化合物（B）を化合物（A）に対して過剰に用いてもよい。

本発明の方法は比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、前記化合物（A）及び化合物（B）の種類や目的生成物の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0～300℃、好ましくは20～200℃、さらに好ましくは30～150℃程度であり、通常、40～100℃程度で反応する場合が多い。反応は、常圧または加圧下

で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100 atm（例えば、1.5～80 atm）、好ましくは2～70 atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間程度の範囲から適当に選択できる。

5 反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

10 本発明の方法によれば、安定なラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）の組み合わせに応じて付加又は置換反応生成物が生成する。

例えば、前記化合物（A）として、酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有する酸素原子含有化合物（A1）を用いる場合には、該酸素原子の
15 隣接位が、不飽和化合物（B1）の不飽和結合を形成する原子（例えば、炭素原子）、メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（B2）の該メチン炭素原子、又はヘテロ原子含有化合物（B3）の該ヘテロ原子に結合して付加又は置換反応生成物を与える。

また、前記化合物（A）として、カルボニル基含有化合物（A2）を用
20 いる場合には、カルボニル基とこのカルボニル基に隣接する原子との間の結合が切断され、該カルボニル基を含む原子団（例えば、アシル基）が、前記化合物（B1）、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して付加又は置換反応生成物を与える。さらに、安定ラジカルを生成可能な化合物（A）として、メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（
25 A3）を用いる場合には、該メチン炭素原子が、前記化合物（B1）、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して対応する付加又は置換反応生成物が

生成する。

通常、ラジカル捕捉性化合物（B）として、不飽和化合物（B1）を用いる場合には付加反応生成物が、メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（B2）を用いる場合には置換反応生成物（例えば、カップリング生成物）が生成する。

また、本発明の方法では、上記の付加又は置換反応生成物がさらに酸化された生成物が生成し得る。例えば、ラジカル捕捉性化合物（B）として不飽和化合物（B1）を用い、酸素の存在下で反応を行うと、不飽和結合を形成する2つの炭素原子のうち、一方の炭素原子に、前記のように化合物（A）に由来する基が結合するとともに、他方の炭素原子にヒドロキシル基が導入され得る。

反応機構の詳細は必ずしも明らかではないが、前記イミド化合物に前記ラジカル発生剤や酸素が作用してイミド化合物の窒素原子に結合している酸素原子にラジカルが生成し、このラジカルが前記化合物（A）から水素を引き抜いて、化合物（A）のうち、化合物（A1）では酸素原子の隣接位の炭素原子に、化合物（A2）ではカルボニル炭素原子に、化合物（A3）ではメチン炭素原子に、それぞれラジカルが生成し、これが化合物（B）の不飽和結合形成原子、メチン炭素原子又はヘテロ原子を攻撃し、次いで、条件により、上記の酸化が進行するものと推測される。

また、上記反応で生成した付加又は置換反応生成物又はこれらがさらに酸化された酸化生成物に対し、その構造により、反応系内において、さらに脱水反応、環化反応、脱炭酸反応、転位反応、異性化反応などが進行して対応する有機化合物が生成する場合がある。

なお、安定なラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との反応は、いわゆる重合禁止剤（ハイドロキノンなど）ができるだけ少ない条件下で行うのが好ましい。例えば、反応系内におけ

る重合禁止剤の量は、好ましくは1000 ppm以下、さらに好ましくは100 ppm以下である。上記重合禁止剤の量が1000 ppmを超えると反応速度が低下しやすく、前記式(1)で表されるイミド化合物や助触媒の量を多量に使用する必要性が生じる場合がある。逆に、反応系内における重合禁止剤の量が少ない場合には、反応速度が速くなり収率が向上するとともに、反応成績の再現性が高く、目的化合物を安定して製造できるという利点がある。従って、重合禁止剤が添加されて販売されている(B1)不飽和化合物などは、蒸留などにより重合禁止剤を除去した後、反応に供するのが好ましい。このことは、化合物(A)と化合物(B)とを前記イミド化合物の存在下で反応させる何れの反応についても当てはまる。

本発明では、安定なラジカルを生成可能な化合物(A)とラジカル捕捉性化合物(B)とを適当に組み合わせて反応させることにより、下記に示すような種々の有機化合物を得ることができる。

1. 1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造

その第1の例を説明すると、分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式(2)で表されるアルコールと、前記式(3)で表される活性オレフィンとを反応させることにより、前記式(4)で表される1, 3-ジヒドロキシ化合物が生成する。

前記式(2)中、R^a、R^bにおける有機基としては、本反応を阻害しないような有機基(例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基)であればよく、例えば、炭化水素基、複素環式基などが挙げられる。

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、

t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1～20（好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6）程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）などが
5 挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル基などの炭素数3～20（好ましくは炭素数3～15）程度の単環の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、
10 シクロアルケニル基等）；橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。

前記橋かけ環炭化水素基としては、2～4環系の橋かけ環炭化水素基が挙げられ、そのなかでも、2環系又は3環系の橋かけ環炭化水素基が好ましい。前記橋かけ環炭化水素基における橋かけ環の代表的な例として、例えば、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などが挙げられる。なお、橋かけ環炭化水素基における式中のヒドロキシル基の結合している炭素原子との結合部位は、橋かけ環を構成
15 する炭素原子の何れであってもよいが、好ましくは橋頭位（接合位）の炭素原子である。

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などの炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子）、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル
25

基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、ニトロ基、アシル基、シアノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環式基などを有していてもよい。前記保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。

前記ヒドロキシ基及びヒドロキシメチル基の保護基としては、慣用の保護基、例えば、アルキル基（例えば、メチル、*t*-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、アルケニル基（例えば、アリル基など）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基など）、アリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル、2, 6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル基など）；置換メチル基（例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル、ビス（2-クロロエトキシ）メチル、2-（トリメチルシリル）エトキシメチル基など）、置換エチル基（例えば、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル基など）、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアルキル基（例えば、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシデシル、1-ヒドロキシヘキサデシル基など）等のヒドロキシ基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基など；アシル基（例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基；アセトアセチル基；ベンゾイル、ナ

フトイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、置換又は無置換カルバモイル基(例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル基など)、ジアルキルホスフィノチオイル基(例えば、ジメチルホスフィノチオイル基など)、ジアリールホスフィノチオイル基(例えば、ジフェニルホスフィノチオイル基など)、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル基など)など、及び、分子内にヒドロキシル基(ヒドロキシメチル基を含む)が2以上存在するときには、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基(メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基など)などが例示できる。好ましいヒドロキシル基の保護基には、C₁₋₄アルキル基; 置換メチル基、置換エチル基、1-ヒドロキシアルキル基などのヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基; アシル基、C₁₋₄アルコキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、置換シリル基、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基などが含まれる。

前記アミノ基の保護基としては、前記ヒドロキシル基の保護基として例示したアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、ジアルキルホスフィノチオイル基、ジアリールホスフィノチオイル基などが挙げられる。好ましいアミノ基の保護基には、C₁₋₄アルキル基、C₁₋₆脂肪族アシル基、芳香族アシル基、C₁₋₄アルコキシカルボニル基などが含まれる。

また、前記カルボキシ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどのC₁₋₆アルコキシ基など）、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基など）、
5 トリアルキリシリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基など）、置換基を有していてもよいアミノ基（例えば、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基などのモノ又はジC₁₋₆アルキルアミノ基など）、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基、アラルキルオキシカルボニルヒドラジノ基などが含まれる。好ましいカルボキシ基
10 基の保護基としては、C₁₋₆アルコキシ基（特に、C₁₋₄アルコキシ基）、モノ又はジC₁₋₆アルキルアミノ基（特に、モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基）などが挙げられる。

R^a、R^bにおける複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば
15 、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を
20 含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフェンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、
25 ピラジン、ピペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなど

の縮合環など)などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基(例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基)を有していてもよい。

5 R^a 、 R^b が、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン環、デカリン環、アダマンタン環などの3
10 ~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員)程度の非芳香族性炭素環(シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ炭素環)などが挙げられる。これらの環は、置換基(例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基)を有していてもよく、また他の環(非芳香族性環又は芳香族性環)が縮合していてもよい。

好ましい R^a には、水素原子;メチル、エチル、プロピル、イソプロ
15 ピル、ブチルなどの C_{1-4} アルキル基、 C_{6-14} アリール基などが含まれる。好ましい R^b には、水素原子、 C_{1-10} 脂肪族炭化水素基(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基など;特に C_{1-10} アルキル基)、脂環式炭化水素基(例えば、シクロペンチル、シクロ
20 ヘキシル、シクロヘキセニル基などの C_{3-15} シクロアルキル基又はシクロアルケニル基;橋かけ環炭化水素基等)などが含まれる。また、 R^a 、 R^b が互いに結合して隣接する炭素原子と共に3~15員(特に5~8員)程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

前記式(2)で表されるアルコールとしては、前記第1級アルコール
25 又は第2級アルコール(A1-1)として例示したアルコールなどが挙げられる。

好ましいアルコールには、第2級アルコール（例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール；1-シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシ基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基（例えば、C₁₋₄アルキル基、C₆₋₁₄アリール基など）と

5 非芳香族性炭素環式基（例えば、C₃₋₁₅シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-アダマンタノールなどの3～15員程度の脂環式第2級アルコール；1-フェニルエタノールなどの芳香族第2級アルコール）、及び前記R^bが橋かけ環炭化水素基であるアルコール

10 ルが含まれる。

[活性オレフィン]

前記式（3）で表される活性オレフィンにおいて、R^c、R^d、R^eにおける有機基としては、本反応を阻害しないような有機基（例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基）であればよく、例えば、

15 ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基（N-置換又は無置換アミド基）、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基（スルホン酸基、スルフィン酸基）

20 、硫黄酸エステル基（スルホン酸エステル基、スルフィン酸エステル基）、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、N-置換又は無置換アミノ基などが例示できる。前記カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基は慣用の保護基で保護されていてもよい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、前記R^a、R^bにおける炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は前記置換基を有し

ていてもよい。好ましい炭化水素基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ビニル、アリル基などの炭素数1~6程度（特に、炭素数1~4程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基；シクロアルキル基；トリフルオロメチル基などの炭素数1~6程度（特に、炭素数1~4程度）のハロアルキル基などが含まれる。

前記複素環式基としては、前記R^a、R^bにおける複素環式基として例示した基などが挙げられ、これらの複素環式基は前記置換基を有していてもよい。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₆アルコキシカルボニル基などが含まれる。アリーロキシカルボニル基には、例えば、フェニロキシカルボニル基などが含まれ、アラルキルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。また、シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

置換カルバモイル基には、例えば、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル基などが含まれる。スルホン酸エステル基には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル基などのスルホン酸C₁₋₄アルキルエステル基などが含まれる。スルフィン酸エステル基には、スルフィン酸メチル、スルフィン酸エチル基などのスルフィン酸C₁₋₄アルキルエステル基などが含まれる。アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル基などの脂肪族アシル基（例えば、C₂₋₇脂肪族アシル基

など)、ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの炭素数1～6程度のアルコキシ基などが挙げられる。N-置換アミノ基には、例えば、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、ピペリジノ基などが含まれる。

好ましい R^c 、 R^d 、 R^e には、水素原子、炭化水素基〔例えば、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基（特に C_{1-4} 脂肪族炭化水素基など）、 C_{6-14} アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などの C_{1-6} ハロアルキル基、特に C_{1-4} ハロアルキル基）など〕、複素環式基、置換オキシカルボニル基（例えば、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基などが含まれる。 R^c 、 R^d として特に好ましい基は、水素原子、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基（特に C_{1-4} 脂肪族炭化水素基など）、 C_{6-14} アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などの C_{1-6} ハロアルキル基、特に C_{1-4} ハロアルキル基）など〕、置換オキシカルボニル基（例えば、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、シアノ基などである。また、特に好ましい R^e には、水素原子、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基（特に C_{1-4} 脂肪族炭化水素基など）などが挙げられる。

R^c 、 R^d 、 R^e （ R^c と R^d 、 R^c と R^e 、 R^d と R^e 、又は R^c と R^d と R^e ）が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成

する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3～20員程度の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環等）などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

電子吸引基Yとしては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基などのアシル基；シアノ基；カルボキシ基；カルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル基などの置換又は無置換カルバモイル基； $-CH=N-R$ （Rは、アルキル基など）；フェニル、ナフチル基などのアリール基；ビニル、1-プロペニル、エチニル基などの1-アルケニル基又は1-アルキニル基などが挙げられる。

R^e 、 R^d 、 R^o の少なくとも1つとYとが互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成してもよい環には、例えば、シクロペンタジエン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などが挙げられる。

式（3）で表される活性オレフィンの代表的な例としては、前記活性不飽和化合物（B1-1）として例示した化合物などが挙げられる。

〔反応〕

式（2）で表されるアルコールと式（3）で表される活性オレフィンとの反応は、前記化合物（A）と化合物（B）との反応について記載した方法に従って行うことができる。

この反応では、系内で生成した式（2）で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式（3）で表される活性オレ

フィンの不飽和結合を構成する 2 つの炭素原子のうち基 Y の β 位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加により α 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式 (4) で表される 1, 3 - ジヒドロキシ化合物が生成するものと推測される。

- 5 なお、反応で生成した前記式 (4) で表される化合物において、Y がアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などのエステル基やカルボキシル基などの場合には、後述するように、系内でさらに環化反応が進行して、前記式 (6) で表されるフラノン誘導体 (α - ヒドロキシ - γ - ブチロラクトン誘導体) が生成しうる。上記フラノン誘導
- 10 体の収率は、例えば、前記助触媒の種類や量を調整したり、前記付加反応 (又は、さらに酸化反応) の後、さらに熟成することにより向上できる。この熟成期の反応温度は付加反応の反応温度より高く設定する場合が多い。また、前記フラノン誘導体は、式 (4) で表される化合物を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造
- 15 することもできる。溶媒としては、特に限定されず、後述の溶媒のほか、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等を使用できる。この場合の反応温
- 20 度は、例えば 0 ~ 150 °C、好ましくは 30 ~ 100 °C 程度である。

2. α - ヒドロキシ - γ - ブチロラクトン誘導体の製造

- 本発明の α - ヒドロキシ - γ - ブチロラクトン誘導体の製造法では、分子状酸素の存在下、前記式 (1) で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式 (2) で表されるアルコールと、前記式 (5) で表される α ,
- 25 β - 不飽和カルボン酸誘導体とを反応させて、前記式 (6) で表される α - ヒドロキシ - γ - ブチロラクトン誘導体を生成させる。

[アルコール]

式(2)で表されるアルコールとしては、前記1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。

[α , β -不飽和カルボン酸誘導体]

- 5 前記式(5)における R^c 、 R^d 、 R^e としては、前記式(3)における R^c 、 R^d 、 R^e と同様である。 R^f における有機基としては、反応を阻害しないような有機基(例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基)、例えば、炭化水素基、複素環式基などが例示できる。なお、式(5)で表される化合物が式(5)中に示されている $-CO_2R^f$ 基の
10 他に置換オキシカルボニル基を有している場合、前記 $-CO_2R^f$ 基は環化反応に関与するものの、他の置換オキシカルボニル基はそのままの形で生成物中に残存しうるので、該他の置換オキシカルボニル基は非反応性の有機基に含まれる。

- R^c 及び R^d のうち少なくとも一方が、ハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ
15 基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基などの電子吸引性有機基である場合には、特に高い収率で目的物である α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。

- 前記 R^f は、水素原子又は炭化水素基である場合が多く、例えば C_{1-6}
20 アルキル基(特に C_{1-4} アルキル基)、 C_{2-6} アルケニル基(特に C_{2-4} アルケニル基)、 C_{6-10} アリール基などであるのが好ましい。

- 式(5)で表される α , β -不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例えば、(メタ)アクリル酸; (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)ア
25 クリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸エステル; クロトン酸; クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル; 3-メ

チル-2-ブテン酸；3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-
2-ブテン酸エチルなどの3-メチル-2-ブテン酸エステル；2-ペン
テン酸：2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチルなどの2-ペン
テン酸エステル；2-オクテン酸；2-オクテン酸メチル、2-オク
5 テン酸エチルなどの2-オクテン酸エステル；桂皮酸；桂皮酸メチル、
桂皮酸エチルなどの桂皮酸エステル；4, 4, 4-トリフルオロ-2-
ブテン酸；4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸メチル、4, 4,
4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチルなどの4, 4, 4-トリフルオ
ロ-2-ブテン酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイ
10 ン酸ジエチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸；フマル酸ジメチル、
フマル酸ジエチルなどのフマル酸エステル；3-シアノアクリル酸；
3-シアノアクリル酸メチル、3-シアノアクリル酸エチルなどの3-
シアノアクリル酸エステルなどの炭素数2～15程度の α , β -不飽和
カルボン酸又はそのエステル (C_{1-6} アルキルエステル、 C_{2-6} アルケニ
15 ルエステル、アリールエステルなど) などが挙げられる。

[反応]

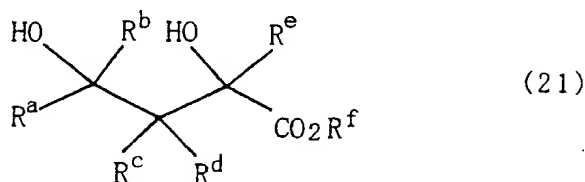
前記式(2)で表されるアルコールと式(5)で表される α , β -不
飽和カルボン酸誘導体との比率は、両化合物の種類(価格、反応性)や
組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、アルコールを α , β -
20 不飽和カルボン酸誘導体に対して過剰(例えば、2～50モル倍程度)
に用いてもよく、逆に、 α , β -不飽和カルボン酸誘導体をアルコール
に対して過剰に用いてもよい。

本発明の方法は比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。
反応温度は、前記アルコール化合物及び α , β -不飽和カルボン酸誘導
25 体の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0～150℃、好まし
くは30～100℃程度である。反応は、常圧または加圧下で行うこと

ができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100 atm（例えば、1.5～80 atm）、好ましくは2～70 atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間程度の範囲から適当に選択できる。

- 5 反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

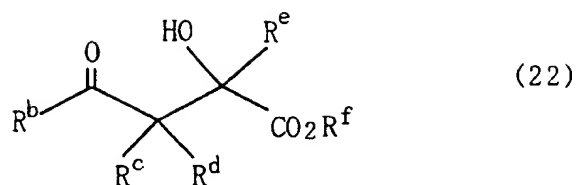
本発明の方法では、反応中間生成物として、下記式 (21)



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ)

で表される α 、 γ ージヒドロキシカルボン酸誘導体（前記式 (4) で表される化合物の1種）が生成する。この化合物は、系内で生成した前記式 (2) で表されるアルコールに対応する1ーヒドロキシアシルラジカルが、式 (5) で表される α 、 β ー不飽和カルボン酸誘導体の β 位を攻撃して付加するとともに、付加により α 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより生成するものと推測される。そして、生成した式 (21) で表される α 、 γ ージヒドロキシカルボン酸誘導体が反応条件下で閉環することにより目的物である式 (6) で表される α ーヒドロキシー γ ーブチロラクトン誘導体が生成する。

なお、式 (2) で表されるアルコールとして、第1級アルコールを用いた場合 (R^a =水素原子の場合) には、系内でアシルラジカル ($\text{R}^b\text{C}=\text{O}\cdot$) が生成するためか、前記式 (6) で表される化合物のほか、下記式 (22)



5 (式中、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ)

で表される β -アシル- α -ヒドロキシカルボン酸誘導体が生成する場合がある。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、
10 これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

なお、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、前記のように、式(21)で表される α 、 γ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。

15 [α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 1]

本発明の前記式(6b)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法において、原料アルコールとして対応する脂環式アルコール、すなわち、 R^a 、 R^b が互いに結合して隣接する炭素原子と共に非芳香族性炭素環
20 を形成しているアルコールを用いることにより製造できる。

式(6b)において、環Aは非芳香族性炭素環を示す。非芳香族性炭素環には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン、アダマンタン環などの3~20員(好ましくは3
25 ~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員)程度の非芳香族性炭素環(シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ環など)な

どが含まれる。これらの環は置換基（例えば、ハロゲン原子、メチル基などのC₁₋₄アルキル基、ヒドロキシル基、メトキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基、オキソ基等）を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。R^a、R^d、R^eにおける有機基、及び好ましいR^a、R^d、R^eは前記と同様である。

式(6b)で表される化合物の代表的な例としては、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナン、4-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナン、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカン、4-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカン、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.7]ドデカンなどが挙げられる。

式(6b)で表される化合物は、医薬、農薬その他の精密化学品の原料として利用できる。また、例えばβ位に水素原子を有する化合物は、カルボン酸（（メタ）アクリル酸、ジカルボン酸など）のエステル体に誘導した場合、それ自体はアルカリ不溶性であるが、酸によって容易に分解し、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる（ラクトン環はα、β-不飽和ラクトンとなって脱離する）。また、ラクトン環は親水性を有している。そのため、例えば、脱離性及び基板に対する密着性に優れたレジスト用樹脂（例えば、アクリル系樹脂、ポリエステルなど）の単量体又はその原料などとして有用である。

[α-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体2]

本発明の前記式(6c)で表されるα-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体は、前記α-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体の製造法

において、式（２）で表されるアルコールとして、 R^a 、 R^b が水素原子、炭化水素基又は複素環式基であるアルコールを用い、式（５）で表される α ， β －不飽和カルボン酸誘導体として、 R^c がハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基である化合物を用い

5 ることにより製造することができる。

式（６ｃ）において、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ で示される炭化水素基、複素環式基、及び好ましい $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ としては、それぞれ、前記 R^a 、 R^b において例示した炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^a 、 R^b として例示した基と同様である。また、 R^d 、 R^e における有機基、及び好ましい R^d 、 R^e は前記と同様である。 $R^{c'}$ 、 R^d 、 R^e が、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素単結合と共に形成してもよい環には、前記 R^c 、 R^d 、 R^e が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素－炭素単結合と共に形成してもよい環が含まれる。

10

この α －ヒドロキシー－ γ －ブチロラクトン誘導体２では、 $R^{c'}$ はハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基である。これらの基の具体例としては、前記例示の基が挙げられる。なかでも、好ましい $R^{c'}$ には、トリフルオロメチル基などの C_{1-6} ハロアルキル基（特に C_{1-4} ハロアルキル基）；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル基などの C_{1-6} アルコキシカルボニル基（特に C_{1-4} アルコキシカルボニル基）；フェニルオキシカルボニル基などの C_{6-10} アリールオキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基などの C_{7-11} アラルキルオキシカルボニル基；シクロヘキシルオキシカルボニル基などの C_{6-6} シクロアルキルオキシカルボニル基；シアノ基；フェニル基などの C_{6-10} アリール基などが含まれる

15

20

25 。

式（６ｃ）で表される化合物の代表的な例として、例えば、 β －トリフ

ルオロメチルー α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β -メトキシカルボニルー γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β -メトキシカルボニルー γ -メチルー γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β -メトキシカルボニルー α , γ , γ -トリメチルー γ -ブチロラクトン、 β -エトキシカルボニルー α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトン、 β -エトキシカルボニルー α -ヒドロキシ- γ -メチルー γ -ブチロラクトン、 β -エトキシカルボニルー α -ヒドロキシ- α , γ , γ -トリメチルー γ -ブチロラクトン、 β -シアノ- α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチルー β -フェニルー γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

この α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 2 は、医薬、農薬その他の精密化学品の原料として有用である。

また、この誘導体のうち、例えば、 R^d が水素原子である化合物は、前記のように、カルボン酸（（メタ）アクリル酸、ジカルボン酸など）のエステル体に誘導した場合、それ自体はアルカリ不溶性であるが、エステル基の結合している炭素原子の α 位に、ハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基という、電子吸引性基を有しているため、前記水素原子が極めて引き抜かれやすく、酸によって容易に分解し、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる。このため、例えば、脱離性及び基板に対する密着性に優れたレジスト用樹脂（例えば、アクリル系樹脂、ポリエステルなど）の単量体又はその原料等として特に有用である。とりわけ、 R^e が置換オキシカルボニル基又はシアノ基である化合物は親水性が高いため、前記基板に対する密着性を大きく向上できる。

[α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 3]

本発明の前記式 (6d) で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法において、式 (2) で表される原料アルコールとして、 R^a が水素原子、 R^b が炭化水素基又は複素環式基であるアルコールを用いることにより製造できる。

式 (6d) において、 R^{b2} で示される炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^{b2} としては、前記 R^b において例示した炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^b として例示した基と同様である。また、 R^c 、 R^d 、 R^e における有機基、及び好ましい R^c 、 R^d 、 R^e は前記と同様である。

式 (6d) で表される化合物の代表的な例としては、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- α , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 γ -エチル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -プロピル- γ -ブチロラクトン、 γ -ブチル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -ペンチル- γ -ブチロラクトン、 γ -ヘキシル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -フェニル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

この α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 3 は、医薬、農薬その他の精密化学品などの原料として利用できる。また、この誘導体のうち、例えば、 R^d が水素原子である化合物は前記と同様の理由から、例えば、脱離性及び基板に対する密着性に優れたレジスト用樹脂（例えば、アクリル系樹脂、ポリエステルなど）の単量体又はその原料などとして有用である。

[α - (メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体]

本発明の前記式 (8) で表される α - (メタ) アクリロイルオキシ-

γ -ブチロラクトン誘導体において、 R^{a3} 、 R^{b3} で示される炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^{a3} 、 R^{b3} としては、それぞれ前記 R^a 、 R^b において例示した炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^a 、 R^b として例示した基と同様である。また、 R^c 、 R^d 、 R^e における有機基、及び好ましい R^c 、 R^d 、 R^e は前記と同様である。

式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の代表的な例としては、上記式(6b)、(6c)、(6d)で表される化合物の代表的な例として記載した化合物に対応するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのほか、 α -ヒドロキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- α 、 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β 、 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン、 γ -ヘキシル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -t-ブチル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトンに対応するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、(i)前記本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法において、式(2)で表される原料アルコールとして R^a 、 R^b がそれぞれ水素原子、炭化水素基又は複素環式基であるアルコールを用いることにより得られる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体(以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体4」と称する場合がある)と、(メタ)アクリル酸とを、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒の存在下で反応させる方法、(ii)上記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体4と(メタ)アクリル酸ハライドとを、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で反応させる方法、(iii)上記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体4と(メタ)

アクリル酸エステルとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換する方法などにより製造できる。前記 (i) 及び (ii) の方法において、反応は通常のエステル化条件下で行うことができる。また、前記 (iii) の方法において、エステル交換反応は、ナトリウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタン酸エステルなどの慣用のエステル交換触媒を用いて行ってもよいが、(メタ)アクリル酸エステルとして(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸プロペニルなどの(メタ)アクリル酸C₂₋₄アルケニルエステルなどを用いると共に、エステル交換触媒として周期表3族元素化合物(例えば、ヨウ化サマリウム、サマリウムトリフレート、サマリウム錯体などのサマリウム化合物等)を用いることにより高い収率で式(8)で表される化合物を得ることができる。

式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体、特にR^dが水素原子である化合物は、それ自体はアルカリ不溶性であるが、酸によって容易に分解して、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる。また、ラクトン環は高い親水性を有する。そのため、この化合物を単量体成分とする重合体は、脱離性に優れると共に、基板に対して優れた密着性を示し、レジスト用樹脂として好適に使用できる。

[重合体及び感光性樹脂組成物]

本発明の前記式(9)で表される構造単位を有する重合体において、R^{a3}、R^{b3}、R^c、R^d、R^e、R^fに関しては、上記式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体と同様である。

式(9)で表される構造単位を有する重合体は、前記式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の単

独重合体であってもよく、また前記 α -（メタ）アクリロイルオキシ-
γ-ブチロラクトン誘導体と他の共重合可能な単量体との共重合体であ
ってもよい。前記共重合可能な単量体としては、例えば、不飽和カルボ
ン酸〔（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸など〕
5、前記不飽和カルボン酸のエステル〔不飽和カルボン酸と、置換基を有
していてもよい脂肪族、脂環式若しくは芳香族アルコール、フェノール
類、ヒドロキシラクトン類とのエステルなど〕、（メタ）アクリロニト
リル、スチレン系単量体などが挙げられる。なかでも、共重合可能な単
量体として、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチ
10ル）アダマンタン、3-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチ
ルエチル）-1-アダマンタノール、3-（（メタ）アクリロイルオキシ
シ）-1-アダマンタノールなどの、アダマンタン環に保護基で保護さ
れていてもよいヒドロキシル基を1又は2以上有するアダマンタン骨格
を含む（メタ）アクリル酸エステル化合物；2-ヒドロキシ-6-（（
15メタ）アクリロイルオキシ）-トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカ
ン、2-ヒドロキシ-6-（（メタ）アクリロイルオキシ）トリシクロ
〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン、2-（1-（メタ）アクリロイルオキシ
シ-1-メチルエチル）トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン、6
-ヒドロキシ-2-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエ
20チル）トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン等の脂環式炭素環を含
む（メタ）アクリル酸エステル化合物などが、エッチング耐性を付与で
きる点から好ましい。前記共重合体における式（8）で表される α -（
メタ）アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン誘導体と他の単量体（
例えば、前記脂環式炭素環を含む（メタ）アクリル酸エステル化合物）
25との比率は、特に限定されないが、例えば、前者／後者＝25／75～
70／30程度である。

前記重合体の重量平均分子量は、例えば5000～50000程度、好ましくは7000～20000程度である。

前記重合体は慣用の重合法により製造することができる。この場合、式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体及び前記共重合可能な単量体は、それぞれ1種又は2種以上用いることができる。

前記重合体は、ラクトン環を有していることから親水性に優れ、レジスト用樹脂として使用した場合に、基板に対して高い密着性を示す。また、ラクトン環のカルボニル基の α 位にエステル基が結合しているため、酸により容易に分解して、ラクトン環が脱離する。そのため、解像性(感光性、感度)及び基板密着性に優れたフォトレジスト用樹脂として有用である。

本発明の感光性樹脂組成物(例えば、フォトレジスト用樹脂組成物)は、前記式(9)で表される構造単位を有する重合体と光酸発生剤とを含む点に特徴を有する。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s

ートリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどが挙げられる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

5 光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記重合体における式（9）で表される構造単位の含有量などに応じて適宜選択でき、例えば、前記重合体100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

10 感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテル
15 ルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物は、前記重合体（酸感応性重合体）と光酸発生剤、及び必要に応じて前記有機溶媒等を混合し、必要に応じて夾雑物をフィルターなどの慣用の固体分離手段により除去することにより調製できる。

20 この感光性樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布
25 は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手

段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1～20 μm 、好ましくは0.3～2 μm 程度である。

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用
5 される。露光エネルギーは、例えば1～1000 mJ/cm^2 、好ましくは10～500 mJ/cm^2 程度である。

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により前記重合体の式（9）の構造単位のうち環状部分が速やかに脱離して、可溶化に寄与
10 するカルボキシル基が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

本発明の樹脂組成物は、種々の用途、例えば、回路形成材料（半導体製造用レジスト、プリント配線板など）、画像形成材料（印刷版材、レリーフ像など）などに利用できる。

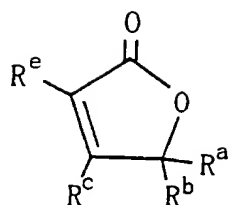
15 [β-ヒドロキシγ-ブチロラクトン誘導体の製造]

本発明のβ-ヒドロキシγ-ブチロラクトン誘導体の製造法では、前記式（6）で表されるα-ヒドロキシγ-ブチロラクトン誘導体のうち、R^dが水素原子である化合物、すなわち、前記式（6a）で表される化合物を溶媒中に溶解させる。

20 溶媒としては、特に限定されず、例えば前記の溶媒を使用できる。反応系に、水を少量添加したり、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸、ヘテロポリ酸、陽イオン交換樹脂などの酸を触媒量添加することにより反応速度を速くすることができる。

反応温度は、例えば0～150℃、好ましくは20～100℃程度である。室温～40℃程度であっても反応は円滑に進行する。

反応液中に、下記式（23）



(23)

(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される α 、 β -不飽和- γ -ブチロラクトン誘導体が認められることから、この異性化反応は、前記式(6a)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の脱水反応により上記式(23)で表される α 、 β -不飽和- γ -ブチロラクトン誘導体が生成し、次いでこの化合物が水和されることにより進行するものと推測される。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

[γ -ブチロラクトン誘導体]

本発明の前記式(10)で表される γ -ブチロラクトン誘導体において、 R^a 、 R^c 、 R^d 、 R^e については前記式(2)及び(5)の場合と同様である。好ましい R^a には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの C_{1-10} 脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）；例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル基などの C_{3-15} シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等が含まれる。さらに好ましい R^a は、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル基などの C_{1-4} アルキル基等である。また、好ましい R^c 、 R^d 、 R^e は前記式(5)と同様である。

前記式(10)中、 $R^{b'}$ における橋かけ環炭化水素基としては、2～4環系の橋かけ環炭化水素基が挙げられ、そのなかでも、2環系又は3環系の橋かけ環炭化水素基が好ましい。

前記橋かけ環炭化水素基における橋かけ環の代表的な例として、前記式(2)の説明箇所
5 式(2)の説明箇所で例示した橋かけ環が挙げられる。なお、橋かけ環炭化水素基におけるγ-ブチロラクトン環との結合部位は、橋かけ環を構成する炭素原子の何れであってもよいが、好ましくは橋頭位(接合位)の炭素原子である。

前記橋かけ環は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子)、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、ニトロ基、アシル基、シアノ基、アルキル基(例えば、メチル、
10 エチル基などの C_{1-4} アルキル基など)、シクロアルキル基、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル基など)、複素環式基などを有していてもよい。特に、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基などの親水性の置換基を有する化合物は、基板に対する密着性などの点から、レジスト用樹脂の単量体の中間原料などとして有用である。
15

前記ヒドロキシル基及びヒドロキシメチル基の保護基、アミノ基の保護基、カルボキシル基の保護基としては、前記例示の慣用の保護基を使用
25 用できる。

式(10)で表される化合物の代表的な例としては、γ-(1-アダマ

- ンチル) - α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 γ - (1-アダマンチル) - α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ - (1-アダマンチル) - γ -エチル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 γ - (1-アダマンチル) - α -ヒドロキシ- γ -イソプロピル- γ -ブチロラクトン、 γ - (1-アダマンチル) - α -ヒドロキシ- α , 5 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 γ - (1-アダマンチル) - α -ヒドロキシ- β , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 γ - (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) - α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ - (3-カルボキシアダマンタン-1-イル) - α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (3 a-パーヒドロインデニル) - γ -ブチロラクトン、 γ - (4 a-デカリニル) - α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ - (8 a-ヒドロキシデカリン-4 a-イル) - α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (4 a-パーヒドロフルオレニル) - γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (4 a-パーヒドロアントラセニル) - γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (8 a-パーヒドロフェナントレニル) - γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル) - γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ - (6-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-2-イル) - γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (2 a-パーヒドロアセナフテニル) - γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (3 a-パーヒドロフェナレニル) - γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (1-ノルボルナニル) - γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ - (2-ノルボルネン-1

ーイル)ーγーブチロラクトンなど;及びこれらの化合物に対応するアクリロイル誘導体、メタクリロイル誘導体などが挙げられる。

式(10)で表されるγーブチロラクトン誘導体のうち、Rが水素原子である化合物(αーヒドロキシーγーブチロラクトン誘導体)は、前記
5 本発明のαーヒドロキシーγーブチロラクトン誘導体の製造法により製造できる。

すなわち、上記化合物は、下記式(24)



(式中、R^a、R^{b4}は前記に同じ)

で表されるアルコールと、前記式(5)で表されるα, βー不飽和カルボン酸誘導体とを、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒として、分子状酸素の存在下で反応させることにより得られる。

15 前記式(24)で表されるアルコールの代表的な例として、1ーアダマンタンメタノール、αーメチルー1ーアダマンタンメタノール、αーエチルー1ーアダマンタンメタノール、αーイソプロピルー1ーアダマンタンメタノール、3ーヒドロキシーαーメチルー1ーアダマンタンメタノール、3ーカルボキシーαーメチルー1ーアダマンタンメタノール、
20 αーメチルー3 aーパーヒドロインデンメタノール、αーメチルー4 aーデカリンメタノール、8 aーヒドロキシーαーメチルー4 aーデカリンメタノール、αーメチルー4 aーパーヒドロフルオレンメタノール、αーメチルー4 aーパーヒドロアントラセンメタノール、αーメチルー8 aーパーヒドロフェナントレンメタノール、αーメチルー2ートリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンメタノール、6ーヒドロキシーαーメチルー2ートリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンメタノール、α

ーメチルー 2 a-パーヒドロアセナフテンメタノール、α-メチルー 3 a-パーヒドロフェナレンメタノール、α-メチルー 1-ノルボルナンメタノール、α-メチルー 2-ノルボルネン-1-メタノールなどが挙げられる。

- 5 前記式 (24) で表されるアルコールは、例えば、下記式 (25)



(式中、 R^a 、 R^{b4} は前記に同じ)

- 10 で表されるカルボニル化合物を、例えば、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム又はそれらの類縁化合物等の金属水素錯化合物や金属水素化合物を用いて還元したり (ヒドリド還元)、 $\text{Ru}-\text{C}$ 、 $\text{Cr}-\text{Cu}$ 、 $\text{Rh}-\text{C}$ 、酸化白金、ラネーニッケルなどの触媒の存在下で水素により接触還元する方法などにより得ることができる。還元は、
15 上記還元法の種類に応じて、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；トルエンなどの芳香族炭化水素類；メタノールなどのアルコール類；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類；酢酸などのカルボン酸等の溶媒中、 -100°C ～ 150°C 程度の温度で行うことができる。

- 20 また、前記式 (25) で表されるカルボニル化合物は、例えば、下記式 (26)



- 25 (式中、 R^{b4} は前記に同じ)

で表される橋かけ環炭化水素と、下記式 (27)



(式中、R^aは前記に同じ)

- 5 で表される 1, 2-ジカルボニル化合物とを、酸素、および金属化合物及び／又は前記式(1)で表されるイミド化合物の存在下で反応させることにより得ることができる。

前記 1, 2-ジカルボニル化合物の代表的な例として、ビアセチル(2, 3-ブタンジオン)、3, 4-ヘキサンジオンなどが挙げられる。

- 10 前記酸素としては分子状酸素を用いることが多い。前記金属化合物としては、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナトなどのコバルト化合物、バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどのバナジウム化合物などが例示できる。また、イミド化合物にはN-ヒドロキシフタルイミドなどが含まれる。

- 15 前記 1, 2-ジカルボニル化合物の使用量は、式(26)で表される橋かけ環炭化水素 1 モルに対して、例えば 1 ~ 50 モル、好ましくは 1.5 ~ 20 モル程度である。酸素は式(26)で表される橋かけ環炭化水素に対して過剰量用いる場合が多い。金属化合物の使用量は、式(26)で表される橋かけ環炭化水素 1 モルに対して、例えば 0.00001 ~ 1
- 20 モル、好ましくは 0.0001 ~ 0.1 モル程度である。また、イミド化合物の使用量は、式(26)で表される橋かけ環炭化水素 1 モルに対して、例えば 0.00001 ~ 1 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.7 モル程度である。前記金属化合物とイミド化合物とは併用してもよい。反応は、通常、酢酸、ベンゾニトリル、トリフルオロメチルベンゼンなど
- 25 の有機溶媒中で行われる。反応温度は、例えば、0 ~ 300℃、好ましくは 40 ~ 150℃程度である。反応生成物は、濾過、濃縮、蒸留、晶

析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの慣用の分離手段により分離精製できる。

前記式 (5) で表される化合物については前記と同様である。また、前記式 (24) のアルコールと式 (5) の化合物との反応における反応条件等は、前記本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法において記載した条件等を採用できる。

[α - (メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造]

前記式 (10) で表される γ -ブチロラクトン誘導体のうち、R がアクリロイル基又はメタクリロイル基である化合物 [α - (メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体] は、(i) 前記式 (10) で表される γ -ブチロラクトン誘導体のうち、R が水素原子である α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体と (メタ) アクリル酸とを、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒の存在下で反応させる方法、(ii) 前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体と (メタ) アクリル酸ハライドとを、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で反応させる方法、(iii) 前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体と (メタ) アクリル酸エステルとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換する方法などにより製造できる。前記 (i) 及び (ii) の方法において、反応は通常のエステル化条件下で行うことができる。また、前記 (iii) の方法において、エステル交換反応は、ナトリウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタン酸エステルなどの慣用のエステル交換触媒を用いて行ってもよいが、(メタ) アクリル酸エステルとして (メタ) アクリル酸ビニル、(メタ) アクリル酸プロペニルなどの (メタ) アクリル酸 C_{2-4} アルケニルエステルなどを用いると共に、エステル交換触媒として周期表 3 族元素化合物 (例えば、ヨウ化サマリウ

ム、サマリウムトリフレート、サマリウム錯体などのサマリウム化合物等)を用いることにより高い収率で α -(メタ)アクリロイルオキシ γ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。

5 本発明の式(10)で表される γ -ブチロラクトン誘導体は、感光性樹脂等の機能性高分子の原料、医薬、農薬その他の精密化学品の原料などとして有用である。特に、前記 α -(メタ)アクリロイルオキシ γ -ブチロラクトン誘導体、とりわけ R^d が水素原子である化合物は、それ自体はアルカリ不溶性であるが、酸によって容易に分解して、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる。また、ラクトン環が高い親水性
10 を有すると共に、 γ 位に結合している橋かけ環のためエッチング耐性にも優れる。そのため、これらの化合物を単量体成分とする重合体は、脱離性に優れると共に、基板に対して優れた密着性を示し、レジスト用樹脂として好適に使用できる。

例えば、前記 α -(メタ)アクリロイルオキシ γ -ブチロラクトン
15 誘導体を単量体とする単独又は共重合体と前記光酸発生剤とを混合することにより感光性樹脂組成物(例えば、フォトレジスト用樹脂組成物)を調製できる。

3. 共役不飽和化合物の製造

分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式(2a)で表されるアルコールと前記式(3a)で表される活性
20 オレフィンとを反応させることにより、前記式(11)で表される共役不飽和化合物が生成する。

前記式(2a)中、 R^1 、 R^1 における有機基としては、前記 R^a 、 R^b における有機基と同様であり、 R^1 、 R^1 が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、 R^a 、 R^b が互いに結合して隣接する炭素
25 原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。

好ましい R^1 には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどの C_{1-4} アルキル基、 C_{6-14} アリール基などが含まれる。好ましい R^1 には、水素原子、 C_{1-10} 脂肪族炭化水素基（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基など；特に C_{1-10} アルキル基）、脂環式炭化水素基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル基などの C_{3-15} シクロアルキル基又はシクロアルケニル基；橋かけ環炭化水素基等）などが含まれる。また、 R^1 、 R^1 が互いに結合して隣接する炭素原子と共に 3～15 員（特に 5～8 員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

前記式 (2a) で表されるアルコールとしては、広範囲の第 1 級アルコールが挙げられる。その代表的な例として、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オールなどの炭素数 2～30（好ましくは 2～20、さらに好ましくは 2～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第 1 級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第 1 級アルコール；2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第 1 級アルコール；2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

前記式 (3a) で表される化合物は、前記式 (3) で表される化合物のうち R^c が水素原子である化合物に相当する。式 (3a) 中の R^d 、 R^e 、 Y は前記式 (3) と同様である。

反応は前記本発明の 1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造法に準じて行

うことができる。なお、この反応では、前記式(11)で表される共役不飽和化合物のほか、前記式(4)に対応する化合物(式(4)において、 $R^a = R^1R^1CH$ 基、 $R^b = R^c = H$ である化合物)、及び式(3a)の化合物として $Y = CO_2R^1$ である化合物を用いる場合には、前記式(6)に対応する化合物(式(6)において、 $R^a = R^1R^1CH$ 基、 $R^b = R^c = H$ である化合物)が生成しうる。

例えば、*n*-プロピルアルコールとアクリル酸エチルとを反応させた場合には、目的物であるソルビン酸エチルが生成するほか、条件により、式(4)に対応する2,4-ジヒドロキシヘキサン酸エチル及び式(6)に対応する4-エチル-2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンが生成する。

式(11)で表される共役不飽和化合物は、先ず前記式(4)に対応するジヒドロキシ化合物(式(4)において、 $R^a = R^1R^1CH$ 基、 $R^b = R^c = H$ である化合物)が生成し、次いでこの化合物から2分子の水が脱離することにより生成するものと推測される。反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

4. β-ヒドロキシアセタール化合物の製造

分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式(12)で表されるアセタールと前記式(3)で表される活性オレフィンとを反応させることにより、前記式(13)で表されるβ-ヒドロキシアセタール化合物を製造できる。

式(12)中、 R^k 、 R^m 、 R^n における有機基としては、前記 R^a 、 R^b における有機基と同様のものが挙げられる。 R^m 、 R^n が互いに結合して隣接する2個の酸素原子及び炭素原子と共に形成する環としては、1,3-ジオキソラン環、1,3-ジオキサン環などが挙げられる。これらの環にはアルキル基やハロゲン原子などの置換基が結合していてもよい

。

好ましい R^k には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロ
ピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキ
シル、オクチル、デシル基などの C_{1-10} 脂肪族炭化水素基（特に、 C_{1-4}
5 アルキル基）；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル
、アダマンチル基などの C_{3-15} 程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキ
ル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基）；フェニル、ナフチ
ル基などの C_{6-14} アリール基などが含まれる。好ましい R^m 、 R^n として
は、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イ
10 ソブチル、ヘキシル基などの C_{1-6} 脂肪族炭化水素基（特に、 C_{1-4} アル
キル基）；シクロペンチル、シクロヘキシル基などの C_{3-10} 程度の脂環
式炭化水素基などが挙げられる。また、 R^m 、 R^n が互いに結合して隣接
する2個の酸素原子及び炭素原子と共に環を形成するのも好ましい。

式(12)で表されるアセタールとしては、前記酸素原子の隣接位に炭
15 素-水素結合を有するアセタール(A1-3)として例示された化合物が挙
げられる。その代表的な例には、1, 3-ジオキソラン、2-メチルー
1, 3-ジオキソラン、2-エチルー1, 3-ジオキソランなどの1,
3-ジオキソラン化合物；2-メチルー1, 3-ジオキサンの1,
3-ジオキサン化合物；アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジ
20 アルキルアセタール化合物などが含まれる。

式(3)で表される活性オレフィンとは前記と同様である。反応は前記
本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生
成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

なお、この反応では、先ず式(12)で表されるアセタールに対応する
25 1, 1-ジ置換オキシアルキルラジカルが生成し、これが式(3)で表
される活性オレフィンの不飽和結合を構成する2つの炭素原子のうち基

Yの β 位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加により α 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式(13)で表される β -ヒドロキシアセタール化合物が生成するものと推測される。

5. ヒドロキシ化合物の製造

5 分子状酸素の存在下、前記式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式(14)で表されるメチン炭素原子を有する化合物と前記式(3)で表される活性オレフィンとを反応させることにより、前記式(15)及び式(16)から選択された少なくとも1種のヒドロキシ化合物を生成させることができる。

10 式(14)中、 R^a 、 R^b 、 R^c における有機基としては、前記 R^a 、 R^b における有機基と同様のものが挙げられる。好ましい有機基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの C_{1-10} 脂肪族炭化水素基（特に、 C_{1-4} アルキル基）；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、アダマンチル基などの C_{3-15} 程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基）；フェニル、ナフチル基などの C_{6-14} アリール基などが含まれる。

20 R^a 、 R^b 、 R^c （ R^a と R^b 、 R^b と R^c 、 R^a と R^c 、又は R^a と R^b と R^c ）が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン環などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員）程度の単環の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環）；例えば、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロア

ントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環など 2～4 環程度の橋かけ環式炭素環が挙げられる。これらの環は、置換基（例えば、前記 R^a、R^b における炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基）を有していてもよい。

R^aとR^bとR^cが互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環を形成する場合、式（14）に示されるメチン炭素原子は橋頭位の炭素原子であるのが好ましい。

10 式（14）で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（A3）、例えば、橋かけ環式化合物（A3-1a）、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）、メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）として例示された化合物が挙げられる。

15 式（3）で表される活性オレフィンとは前記と同様である。反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

この反応では、式（14）で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式（3）で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する 2 つの炭素原子のうち基 Y の β 位の炭素原子又は α 位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加により α 位又は β 位にそれぞれ生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式（15）で表されるヒドロキシ化合物又は式（16）で表されるヒドロキシ化合物が生成するものと考えられる。

25 このようにして製造される式（15）で表されるヒドロキシ化合物のうち、好ましい化合物には、R^aとR^bとR^cが互いに結合して隣接する炭

素原子と共に橋かけ環式炭素環（例えば、アダマンタン環など）を形成し、 R^c 、 R^d 、 R^e がそれぞれ水素原子又は C_{1-4} アルキル基であり、 Y がアルコキシカルボニル基（例えば、 C_{1-4} アルコキシカルボニル基）、アリアルオキシカルボニル基、アシル基（例えば、 C_{1-4} アシル基、ベンゾイル基など）又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

6. カルボニル化合物の製造

分子状酸素の存在下、式（1）で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式（14）で表されるメチン炭素原子を有する化合物と前記式（3b）で表される活性オレフィンとを反応させることにより、前記式（17）で表されるカルボニル化合物を生成させることができる。

この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式（3）で表される活性オレフィンとして R^e が水素原子である化合物を用いた場合に相当する。この場合には、前記式（15）に相当する化合物（ $R^e=H$ ）及び／又は式（16）に相当する化合物（ $R^e=H$ ）の代わりに、又は前記化合物に加えて、式（17）で表されるカルボニル化合物が生成する。両化合物の生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒（金属化合物）の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

式（17）で表されるカルボニル化合物は、式（15）に相当する化合物（ $R^e=H$ ）が系内でさらに酸化されて生成するものと考えられる。

こうして製造される式（17）で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、 R^c と R^d と R^e が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環（例えば、アダマンタン環など）を形成し、 R^c 、 R^d がそれぞれ水素原子又は C_{1-4} アルキル基であり、 Y がアルコキシカルボニル基（例えば、 C_{1-4} アルコキシカルボニル基）、アリー

ルオキシカルボニル基、アシル基（例えば、 C_{1-4} アシル基、ベンゾイル基など）又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

5 7. 電子吸引基含有化合物の製造

本発明の電子吸引基含有化合物の製造法では、分子状酸素の存在下、前記式（1）で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式（14）で表されるメチン炭素原子を有する化合物と前記式（3c）で表される活性オレフィンとを反応させて、前記式（18）で表される有機化合物を得る。

10 この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式（3）で表される活性オレフィンとして R^e 及び R^d が水素原子である化合物を用いた場合に相当する。この場合には、前記式（15）に相当する化合物（ $R^e = R^d = H$ ）、前記式（16）に相当する化合物（ $R^e = R^d = H$ ）、前記式（17）に相当する化合物（ $R^e = R^d = H$ 、 $R^e = H$ の場合のみ）の代
15 わりに、又は前記化合物に加えて、式（18）で表される化合物が生成する。前記各化合物の生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒（金属化合物）の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

式（18）で表される化合物は、式（16）に相当する化合物（ $R^e = R^d = H$ ）のメチロール基が系内でさらに酸化されてカルボキシル基となり
20 、これが脱炭酸することにより生成するものと考えられる。

こうして製造される式（18）で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、 R^e と R^d と R^c が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環（例えば、アダマンタン環など）を形成し、 R^e
25 が水素原子又は C_{1-4} アルキル基であり、 Y がアルコキシカルボニル基（例えば、 C_{1-4} アルコキシカルボニル基）、アリールオキシカルボ

ニル基、アシル基（例えば、C₁₋₄アシル基、ベンゾイル基など）又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

5 8. アルコールの製造

分子状酸素の存在下、前記式（1）で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式（2）で表されるアルコールと前記式（14）で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、前記式（19）で表されるアルコールを生成させることができる。

- 10 式（2）で表されるアルコールとしては、前記1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。また、式（14）で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記ヒドロキシ化合物の製造の場合と同様の化合物を用いることができる。なお、この方法では、式（14）で表されるメチン炭素原子を有する化合物は、ラジカル捕捉
15 性化合物（B2）として機能すると考えられる。

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

- この反応では、系内で生成した式（2）のアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式（14）で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、式（19）で表されるアルコールが生成す
20 るものと考えられる。

9. カップリング生成物の製造

- 分子状酸素の存在下、前記式（1）で表されるイミド化合物を触媒とし、前記式（14a）で表されるメチン炭素原子を有する化合物と前記式
25 （14b）で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、前記式（20）で表されるカップリング生成物（炭化水素類）を

得ることができる。

式(14a)及び式(14b)中、 $R^{\circ 1}$ 、 $R^{p 1}$ 、 $R^{q 1}$ 、 $R^{\circ 2}$ 、 $R^{p 2}$ 、 $R^{q 2}$ における有機基及び好ましい有機基としては、前記 R° 、 R^p 、 R^q の場合と同様のものが挙げられる。また、 $R^{\circ 1}$ 、 $R^{p 1}$ 、 $R^{q 1}$ ($R^{\circ 1}$ と $R^{p 1}$ 、 $R^{p 1}$ と $R^{q 1}$ 、 $R^{\circ 1}$ と $R^{q 1}$ 、又は $R^{\circ 1}$ と $R^{p 1}$ と $R^{q 1}$) が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環、 $R^{\circ 2}$ 、 $R^{p 2}$ 、 $R^{q 2}$ ($R^{\circ 2}$ と $R^{p 2}$ 、 $R^{p 2}$ と $R^{q 2}$ 、 $R^{\circ 2}$ と $R^{q 2}$ 、又は $R^{\circ 2}$ と $R^{p 2}$ と $R^{q 2}$) が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、前記 R° 、 R^p 、 R^q が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。

式(14a)、式(14b)で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物(A3)、例えば、橋かけ環式化合物(A3-1a)、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物(A3-1b)、メチン炭素原子を有する鎖状化合物(A3-2)として例示された化合物が挙げられる。式(14a)で表される化合物と式(14b)で表される化合物は同一の化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

この反応では、式(14a)で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式(14b)で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、前記式(20)で表されるカップリング生成物が生成するものと考えられる。

このように、本発明の方法によれば、温和な条件下、付加又は置換反応により各種有機化合物を効率よく製造できる。また、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子に、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第3

級炭素原子などを結合できる。さらに、アルコールと不飽和化合物と酸素から、対応する 1, 3-ジヒドロキシ化合物を収率よく得ることができる。

5 本発明によれば、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体入手容易な原料から温和な条件下で効率よく製造できる。

また、 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体から簡易に効率よく製造できる。

10 本発明によれば、新規な α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体が提供される。これらの化合物は、医薬、農薬その他の精密化学品、感光性樹脂等の機能性高分子などの原料として有用である。

15 本発明の感光性樹脂組成物によれば、特定の構造単位を有する重合体を含んでいるため、光照射により光酸発生剤から生成する酸によって速やかに且つ確実に現像液に対して可溶化される。そのため、現像効率を向上できるとともに、解像性に優れ、微細なパターンを安定且つ高い精度で形成できる。また、レジスト被膜の基板に対する密着性を大きく向上させることができる。

本発明の重合体は前記感光性樹脂組成物を得る上で有用である。

20 本発明によれば、 γ 位に橋かけ環炭化水素基が結合した新規な α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体及びその（メタ）アクリロイル体が提供される。これらの化合物は、フォトレジスト用樹脂組成物を構成する酸感応性重合体などの感光性樹脂等の原料、精密化学品の原料などとして有用である。

本発明によれば、アルコールと不飽和化合物と酸素から、対応する共役不飽和化合物を製造できる。

25 本発明によれば、アセタールと不飽和化合物と酸素から、対応する β -ヒドロキシアセタール化合物を収率よく得ることができる。

本発明によれば、メチン炭素原子を有する化合物と不飽和化合物と酸素から、対応するヒドロキシ化合物を収率よく製造できる。

本発明によれば、メチン炭素原子を有する化合物と不飽和化合物と酸素から、対応するカルボニル化合物を収率よく得ることができる。

- 5 本発明によれば、メチン炭素原子を有する化合物と不飽和化合物と酸素から、電子吸引基含有化合物を収率よく製造できる。

本発明によれば、アルコールとメチン炭素原子を有する化合物と酸素から、対応するカップリング生成物（アルコール）を収率よく製造できる。

- 10 本発明によれば、メチン炭素原子を有する化合物と酸素から、対応するカップリング生成物（炭化水素類）を収率よく得ることができる。

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

- 15 アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.045 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1 気圧）、50℃で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2, 4-ジヒドロキシー-4-メチルペンタン酸エチル
20 が収率 35% で、 α -ヒドロキシー- γ , γ -ジメチルー- γ -ブチロラクトンが収率 35% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 81% であった。

- 25 また、50℃で5時間攪拌した後、反応温度を 70℃にしてさらに 4 時間攪拌したところ、 α -ヒドロキシー- γ , γ -ジメチルー- γ -ブチロラクトンの収率は 71% となった。

実施例 2

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 1 m l、N-ヒドロキシフタルイミド 0. 6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0. 0 6 ミリモル、及びアセトニトリル 1 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、
5 6 0 °C で 5 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2, 4-ジヒドロキシー-4-メチルペンタン酸エチルが収率 1 % で、 α -ヒドロキシー- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 4 3 % で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 5 3 % であった。

10 実施例 3

メタクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 4 m l、N-ヒドロキシフタルイミド 0. 6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0. 0 1 5 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0. 0 4 5 ミリモル、及びアセトニトリル 1 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、7 0 °C
15 で 5 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2, 4-ジヒドロキシー-2, 4-ジメチルペンタン酸エチルが収率 1 % で、 α -ヒドロキシー- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンが収率 6 5 % で生成していた。メタクリル酸エチルの転化率は 8 5 % であった。

20 [α -ヒドロキシー- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ δ : 1. 4 6 (s, 3 H), 1. 5 3 (s, 3 H),
1. 5 4 (s, 3 H), 2. 1 0 (d, 1 H, $J = 1 4 \text{ Hz}$), 2. 3
2 (d, 1 H, $J = 1 4 \text{ Hz}$), 2. 9 1 (s, 1 H)

25 $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 2 6. 2, 2 9. 0, 4 8. 4, 7 4. 9, 8 2
. 3, 1 7 8. 6。

実施例 4

アダマンタン 3 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、バナジウムアセチルアセトナト (III) 0.06 ミリモル、及び酢酸 1 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、90℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、ビアダマンチルが収率 2.7% で生成していた。

実施例 5

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 m l、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.015 ミリモル、及びアセトニトリル 1 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で12時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率 1.5% で、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 75% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 81% であった。

[α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 1.42 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 4.63 (t, 1H)

実施例 6

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 1 m l、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.06 ミリモル、及びアセトニトリル 1 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー

分析により調べたところ、2, 4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率1%で、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率43%で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は53%であった。

5 実施例 7

メタクリル酸エチル3ミリモル、2-プロパノール4ml、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.015ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III)0.045ミリモル、及びアセトニトリル1mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧)、70℃
10 で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2, 4-ジヒドロキシ-2, 4-ジメチルペンタン酸エチルが収率1%で、 α -ヒドロキシ- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンが収率65%で生成していた。メタクリル酸エチルの転化率は85%であった。

15 $[\alpha$ -ヒドロキシ- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 1.46 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 2.10 (d, 1H, $J=14\text{ Hz}$), 2.32 (d, 1H, $J=14\text{ Hz}$), 2.91 (s, 1H)

20 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ : 26.2, 29.0, 48.4, 74.9, 82.3, 178.6

実施例 8

アクリル酸エチル3ミリモル、シクロペンタノール1.5ml、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.003
25 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III)0.015ミリモル、及びアセトニトリル2mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧)、6

0℃で7時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナンが収率53%で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は83%であった。

- 5 [3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.6-1.9 (m, 7H), 2.0-2.1 (m, 1H), 2.28 (dd, 1H, $J=10.5, 12.8$ Hz), 2.55 (dd, 1H, $J=8.1, 12.8$ Hz), 3.18 (d, 1H, $J=3.3$ Hz), 4.61 (ddd, 1H, $J=3.3, 8.1, 10.5$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 23.2, 24.2, 38.6, 39.1, 40.8, 68.9, 92.2, 177.1

IR (neat) (cm^{-1}): 3417, 1768

15 実施例9

α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン3ミリモルをアセトニトリル1mlに溶解させ、水と濃硫酸を各1滴添加し、30℃で30分攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 β -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率20%で、2,5-ジヒドロ-5,5-ジメチル-2-フラノンが収率22%で生成していた。 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンの転化率は42%であった。

[β -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.39 (s), 1.45 (s), 2.49 (dd), 2.98 (dd), 2.95 (s), 4.13 (d

d)

実施例 10

クロトン酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 30 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70 °C で 8 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -ヒドロキシ- β , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンが収率 14 % で得られた (trans/cis = 74/26)。

[α -ヒドロキシ- β , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

[trans 体]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.19 (d, 3H, $J=7.0$ Hz), 1.28 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 2.23 (dq, 1H, $J=7.0, 11.4$ Hz), 3.01 (brs, 1H), 4.15 (d, 1H, $J=11.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 12.0, 22.5, 27.4, 47.7, 73.7, 84.8, 176.5

[cis 体]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.03 (d, 3H, $J=7.3$ Hz), 1.40 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 2.23 (dq-like, 1H, $J=7.3, 7.3$ Hz), 2.87 (brs, 1H), 4.60 (d, 1H, $J=7.3$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.5, 24.0, 27.7, 43.6, 70.9, 86.1, 177.1

実施例 1 1

マレイン酸ジエチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.021 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃
5 で 6 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -ヒドロキシ- β -エトキシカルボニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 72% で得られた (trans/cis = 76/24)。マレイン酸ジエチルの転化率は 90% であつた。
10

[α -ヒドロキシ- β -エトキシカルボニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

[trans 体]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ : 14.1, 24.0, 28.8,
15 58.0, 61.8, 69.8, 81.6, 168.6, 174.4

[cis 体]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ : 14.1, 25.0, 28.2,
55.3, 61.7, 69.5, 81.8, 169.3, 174.2

実施例 1 2

20 フマル酸ジエチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.021 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 10 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー
25 に付すことにより、 α -ヒドロキシ- β -エトキシカルボニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 63% で得られた (trans

／c i s = 7 5 / 2 5) 。 フマル酸ジエチルの転化率は 9 7 % であった。
。

実施例 1 3

桂皮酸ジエチル 3 ミリモル、 2 - プロパノール 3 m l 、 N - ヒドロキ
5 シフタルイミド 0 . 6 ミリモル、 酢酸コバルト (II) 0 . 0 1 5 ミリモ
ル、 コバルトアセチルアセトナト (III) 0 . 0 3 ミリモル、 及びアセ
トニトリル 1 m l の混合物を、 酸素雰囲気下 (1 気圧) 、 7 0 °C で 1 2
時間攪拌した。 反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により
調べたところ、 α - ヒドロキシ - β - フェニル - γ , γ - ジメチル - γ
10 - ブチロラクトンが収率 1 8 % 、 2 , 4 - ジヒドロキシ - 4 - メチル -
3 - フェニルペンタン酸エチルが収率 2 4 % で生成していた。 桂皮酸ジ
エチルの転化率は 6 1 % であった。

[α - ヒドロキシ - β - フェニル - γ , γ - ジメチル - γ - ブチロラ
クトン (2 異性体の混合物) のスペクトルデータ]

15 $^1\text{H-NMR}$ (C D C l ₃) δ : 1 . 3 2 , 1 . 4 1 , 1 . 4 4 and
1 . 5 2 (4 s , 6 H) , 3 . 0 0 (b r s , 1 H) , 3 . 2 3 (m ,
1 H) , 4 . 6 6 (m , 1 H) , 7 . 1 - 7 . 9 (m , 5 H)

実施例 1 4

アクリル酸メチル 3 ミリモル、 2 - オクタノール 1 5 ミリモル、 N -
20 ヒドロキシフタルイミド 0 . 6 ミリモル、 酢酸コバルト (II) 0 . 0 0
3 ミリモル、 コバルトアセチルアセトナト (III) 0 . 0 3 ミリモル、
及びアセトニトリル 1 m l の混合物を、 酸素雰囲気下 (1 気圧) 、 5 0
°C で 8 時間攪拌した。 反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー
に付すことにより、 γ - ヘキシル - α - ヒドロキシ - γ - メチル - γ
25 - ブチロラクトンが収率 7 4 % で得られた。

[γ - ヘキシル - α - ヒドロキシ - γ - メチル - γ - ブチロラクトン

(2 異性体) のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.89 (t, 3H, $J=6.8\text{ Hz}$), 1.2-1.4 (m, 8H), 1.47 (s, 3H), 1.55-1.7 (m, 2H), 2.00 (dd, 1H, $J=9.2, 13.2\text{ Hz}$), 2.56 (dd, 1H, $J=8.8, 13.2\text{ Hz}$), 3.16 (brs, 1H), 4.61 (dd-like, 1H, $J=9.2\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 14.0, 22.5, 24.0, 27.0, 29.4, 31.6, 40.8, 41.4, 68.8, 85.2, 177.4 IR (neat) (cm^{-1}) : 3436, 1768
及び

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.89 (t, 3H, $J=6.8\text{ Hz}$), 1.2-1.4 (m, 8H), 1.38 (s, 3H), 1.69-1.74 (m, 2H), 2.07 (dd, 1H, $J=10.3, 12.6\text{ Hz}$), 2.44 (dd, 1H, $J=8.8, 12.6\text{ Hz}$), 3.33 (brs, 1H), 4.67 (dd, 1H, $J=8.8, 10.3\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 14.0, 22.5, 23.4, 25.5, 29.3, 31.6, 41.2, 41.7, 68.4, 84.6, 177.5 IR (neat) (cm^{-1}) : 3438, 1768
実施例 15

アクリル酸メチル 3 ミリモル、3, 3-ジメチル-2-ブタノール 15 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で8時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラム

クロマトグラフィーに付すことにより、 γ - ϵ -ブチル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトンが収率 71% で得られた。

[γ - ϵ -ブチル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン (2 異性体) のスペクトルデータ]

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.99 (s, 9H), 1.37 (s, 3H), 2.25 (dd, 1H, $J=10.3, 12.8\text{ Hz}$), 2.31 (dd, 1H, $J=9.2, 12.8\text{ Hz}$), 3.03 (br s, 1H), 4.68 (dd-like, 1H $J=9.2, 10.3\text{ Hz}$)

10 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 22.0, 24.6, 37.1, 37.3, 68.6, 88.6, 177.5

IR (neat) (cm^{-1}): 3421, 1753

及び

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.96 (s, 9H), 1.48 (s, 3H), 1.87 (dd, 1H, $J=7.0, 13.9\text{ Hz}$), 2.73 (dd, 1H, $J=9.9, 13.9\text{ Hz}$), 3.37 (br s, 1H), 4.56 (dd, 1H, $J=7.0, 9.9\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 24.7, 24.9, 37.4, 38.1, 69.2, 90.8, 177.7

20 IR (neat) (cm^{-1}): 3405, 1755

実施例 16

アクリル酸メチル 3 ミリモル、3, 3-ジメチル-2-ブタノール 1
5 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0
25 . 03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、50°C で 5 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラム

クロマトグラフィーに付すことにより、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカンが収率83%で得られた。

[3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカンのスペクトルデータ]

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.3-1.4 (m, 1H), 1.42-1.59 (m, 4H), 1.62-1.88 (m, 5H), 1.95 (dd, 1H, $J=9.9, 12.8\text{ Hz}$), 2.87 (br s, 1H), 4.61 (dd, 1H, $J=8.8, 9.9\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 22.4, 22.6, 24.8, 36.7, 38.2, 41.4, 68.2, 84.3, 177.2

IR (neat) (cm^{-1}): 3421, 1749

実施例 17

アクリル酸メチル3ミリモル、ヘキサノール30ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.003ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III)0.03ミリモル、及びアセトニトリル1mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧)、60℃で5時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -ヒドロキシ- γ -ペンチル- γ -ブチロラクトンが収率46%、及び β -ヘキサノイル- α -ヒドロキシプロピオン酸エチルが収率40%で得られた。

[α -ヒドロキシ- γ -ペンチル- γ -ブチロラクトン(2異性体)のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.90 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$), 1.2-1.5 (m, 6H), 1.6-1.7 (m, 1H), 1.73-1.81 (m, 1H), 1.88 (dddd-like, 1H, $J=10.6, 11.4, 12.5\text{ Hz}$), 2.70 (ddd, 1H,

$J = 5.1, 8.4, 12.5 \text{ Hz}$), $2.8 - 3.1$ (b r s, 1 H), 4.38 (d d d d - l i k e, 1 H, $J = 5.1, 7.3, 10.6, 15.8 \text{ Hz}$), 4.54 (d d, 1 H, $J = 8.4, 11.4 \text{ Hz}$)

5 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : $13.8, 22.4, 24.6, 31.4, 35.2, 37.0, 68.6, 77.3, 177.7$
I R (n e a t) (cm^{-1}) : $3436, 1768$

及び

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.90 (t, 3 H, $J = 7.0 \text{ Hz}$), $1.2 - 1.5$ (m, 6 H), $1.55 - 1.61$ (m, 1 H), $1.64 - 1.71$ (m, 1 H), 2.25 (d d d - l i k e, 1 H, $J = 4.4, 8.1, 13.2 \text{ Hz}$), 2.36 (d d d, 1 H, $J = 7.7, 13.2 \text{ Hz}$), 3.53 (b r s, 1 H), 4.52 (d d - l i k e, 1 H, $J = 7.7, 8.1 \text{ Hz}$), 4.66 (d d d d - l i k e, 1 H, $J = 4.4, 7.7, 8.1 \text{ Hz}$)

15 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : $13.9, 22.4, 24.9, 31.3, 35.6, 35.6, 67.5, 78.9, 177.8$
I R (n e a t) (cm^{-1}) : $3417, 1768$

実施例 18

20 アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 30 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、 25°C で 20 時間攪拌し、次いでアルゴン雰囲気下、 60°C で 2 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により
25 調べたところ、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 34% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 37% で

あった。

実施例 19

4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチル 2 ミリモル、2-ブ
ロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0. 2 ミリモル、酢酸
5 コバルト (II) 0. 002 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (II
I) 0. 02 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰
囲気下 (1 気圧)、70 °C で 12 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲ
ルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 β -トリフルオロメチ
ル- α -ヒドロキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 6
10 0 %、4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-2- (1-ヒドロ
キシ-1-メチルエチル) ブタン酸エチルが収率 10 % で生成していた
。なお、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチルの転化率は 8
5 % であった。

[β -トリフルオロメチル- α -ヒドロキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -
15 -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

[trans 体]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1. 48 (d, 3 H, $J = 1. 5 \text{ Hz}$), 1. 64 (s, 3 H), 3. 00 (dq, 1 H, $J_{\text{HF}} = 11. 0 \text{ Hz}$), 3. 29 (brs, 1 H), 4. 77 (d, 1 H, $J = 11. 0 \text{ Hz}$)
20

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 23. 8, 23. 9, 29. 3, 68. 3, 81. 3, 126. 2, 173. 4

IR (neat) (cm^{-1}): 3502, 1786

[cis 体]

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1. 58 (s, 3 H), 1. 65 (brs, 1 H), 2. 99 (dq, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7. 7$, $J_{\text{HF}} = 9. 3$

H z), 3.00 (b r s, 1H), 4.74 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz)

[4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ブタン酸エチル(2異性体)のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.25-1.29 (t, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 2.83-2.91 (m, 2H), 4.15-4.18 (m, 2H), 4.57 (b r s, 1H), 4.80 (b r s, 1H)

IR (neat) (cm^{-1}): 3164, 1732

及び

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.29-1.33 (t, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 2.72-2.73 (d, 2H), 4.21-4.30 (m, 2H), 4.45-4.48 (q, 1H), 4.89-4.91 (d, 1H)

IR (neat) (cm^{-1}): 3436, 1708

実施例20

3-シアノーアクリル酸メチル3ミリモル、2-プロパノール30ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II) 0.003ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III) 0.03ミリモル、及びアセトニトリル1mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧)、70℃で8時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 β -シアノー- α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率68%で得られた。

[β -シアノー- α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン(2異性体の混合物)のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.30, 1.41, 1.52 and 1.63 (4 s, 6 H), 3.10 (br s, 1 H), 4.25 (m, 1 H), 4.65 (m, 1 H)

実施例 2 1

5 実施例 5 の方法により得られた α -ヒドロキシー γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトン 100 ミリモル、塩化アクリロイル 150 ミリモル、トリエチルアミン 150 ミリモル及びトルエン 300 ml の混合物を、25℃で4時間攪拌した。反応混合液に水を加えた後、有機層を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、
10 α -アクリロイルオキシ γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトンが収率 85% で得られた。

[α -アクリロイルオキシ γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.42 (s, 3 H), 1.52 (s, 3 H), 2.06 (dd, 1 H), 2.52 (dd, 1 H), 5.65 (dd, 1 H), 5.77 (dd, 1 H), 6.03 (dd, 1 H), 6.32 (dd, 1 H)

実施例 2 2

20 実施例 2 1 の方法により得られた α -アクリロイルオキシ γ , γ -ジメチルー γ -ブチロラクトン 50 重量%と、1-(1-メタアクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン 50 重量%の単量体混合物 100 重量部と、重合開始剤 (ベンゾイルパーオキシド) 5 重量部を用いてトルエン中で重合させた。反応混合液にメタノールを添加してポリマーを沈殿させた。沈殿物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿
25 させるという操作を繰り返して精製し、重量平均分子量約 1 万 (GPC によるポリスチレン換算分子量) の共重合体を得た。

実施例 2 3

実施例 2 1 の方法により得られた α -アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチルー- γ -ブチロラクトン 40 重量%と、3-(1-メタアクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-1-アダマンタノール 60 重量%の
5 単量体混合物 100 重量部と、重合開始剤 (ベンゾイルパーオキシド) 5 重量部を用いてトルエン中で重合させた。反応混合液にメタノールを添加してポリマーを沈殿させた。沈殿物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿させるという操作を繰り返して精製し、重量平均分子量約 1 万 (GPC によるポリスチレン換算分子量) の共重合体を得た。

10 実施例 2 4

実施例 2 1 の方法により得られた α -アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチルー- γ -ブチロラクトン 50 重量%と、3-(メタアクリロイルオキシ)-1-アダマンタノール 50 重量%の単量体混合物 100 重量部と、重合開始剤 (ベンゾイルパーオキシド) 5 重量部を用いてトルエ
15 ン中で重合させた。反応混合液にメタノールを添加してポリマーを沈殿させた。沈殿物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿させるという操作を繰り返して精製し、重量平均分子量約 1 万 (GPC によるポリスチレン換算分子量) の共重合体を得た。

実施例 2 5

20 実施例 2 2 ~ 2 4 で得られた各共重合体について、次のようにフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。すなわち、共重合体 100 重量部と、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 15 重量部と、溶媒であるトルエンとを混合し、フォトレジスト用樹脂組成物を調製した。

25 このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウェハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み 1.0 μ m の感光層を形成した。ホットプ

レート上で60℃の温度で10秒間プリベークした後、KrFエキシマステッパを用い、照射量100mJ/cm²で露光した後、100℃の温度で60秒間ベークした。次いで、アルカリ水溶液（東京応化（株）製、NMD-3）を用いて60秒間現像し、純水でリンスしたところ、
5 何れのフォトレジスト用樹脂組成物を用いた場合にも、所望のパターンが精度よく得られた。

製造例 1

アダマンタン3ミリモル、ピアセチル18ミリモル、酢酸コバルト（II）0.015ミリモル、及び酢酸3mlの混合物を、酸素雰囲気下（
10 1atm）、60℃で4時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アダマンタンの転化率86%で、1-アセチルアダマンタン（収率50%）、1,3-ジアセチルアダマンタン（収率23%）、1-アセチル-3-アダマンタノール（収率4%）、1-アダマンタノール（収率3%）、及び2-アダマンタノール（収率3%）が生成していた。
15

[1-アセチルアダマンタンのスペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.65-1.85 (m, 12H), 2.00-2.10 (m, 3H), 2.10 (s, 3H)

製造例 2

20 製造例1の方法に準じて得られた1-アセチルアダマンタン45.0g、メタノール100ml、0.1N水酸化ナトリウム水溶液20mlの混合物に水浴中で、粉末の水素化ホウ素ナトリウム4.8gを30分かけてゆっくり加えた。さらに30分撹拌した後、1N塩酸水溶液で中和し、水200mlを加えた。得られた結晶をろ過、水洗、真空乾燥することにより、α-メチル-1-アダマンタンメタノール45.0gを得た。
25

[α -メチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.10 (d, 3H), 1.30-1.40 (br, 1H), 1.42-1.80 (m, 12H), 1.90-2.10 (m, 3H), 3.29 (q, 1H)

5 製造例 3

1-アダマンタノール 3 ミリモル、ビアセチル 18 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 atm)、60℃で4時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、1-アダマンタノールの転化率 82% で、1-アセチル-3-アダマンタノール (収率 20%)、1,3-ジアセチル-5-アダマンタノール (収率 5%)、1-アセチル-4-オキソ-3-アダマンタノール及び1-アセチル-2-オキソ-5-アダマンタノール (合計収率 2%)、1,3-アダマンタンジオール (収率 6%)、及び4-オキソ-1-アダマンタノール (収率 1%) が生成していた。

[1-アセチル-3-アダマンタノールのスペクトルデータ]

IR (cm^{-1}): 3401, 2897, 2854, 1683, 1430, 1019, 605

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

製造例 4

製造例 3 の方法に準じて得られた 1-アセチル-3-アダマンタノール 4.0 g、メタノール 20 ml、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 2 ml の混合物に、水浴中、水素化ホウ素ナトリウム 0.6 g をゆっくり添加した。さらに室温下で 30 分攪拌した後、1 N 塩酸水溶液で中和した。水 50 ml を加え、酢酸エチル 100 ml で 3 回抽出した。有機層

を濃縮することにより、3-ヒドロキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノール 3.6 g を得た。

[3-ヒドロキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデータ]

5 MS m/e : 196 ([M⁺]), 178, 151

製造例 5

c i s-デカリン 3 ミリモル、ビアセチル 18 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 atm)、75°C
10 で 8 時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、c i s-デカリンの転化率 67% で、4a-アセチル-c i s-デカリン (収率 24%)、4a-ヒドロキシ-c i s-デカリン (収率 4%)、4a, 8a-ジヒドロキシ-c i s-デカリン (収率 22%)、1, 6-シクロデカンジオン (収率 10%)、及び 4a-
15 アセチル-8a-ヒドロキシ-c i s-デカリン (収率 5%) が生成していた。

[4a-アセチル-c i s-デカリンのスペクトルデータ]

MS m/e : 180 ([M⁺]), 165, 137

[4a-アセチル-8a-ヒドロキシ-c i s-デカリンのスペクトルデータ]
20

MS m/e : 196 ([M⁺]), 178, 163, 136

製造例 6

製造例 5 の方法に準じて得られた 4a-アセチル-c i s-デカリンを、製造例 4 の方法に準じて還元することにより、 α -メチル-4a-
25 デカリンメタノール [4a-(1-ヒドロキシエチル)-c i s-デカリン] を収率 87% で得た。

[α -メチル-4a-デカリンメタノールのスペクトルデータ]

MS m/e : 182 ($[M^+]$), 164, 137

製造例 7

製造例 5 の方法に準じて得られた 4a-アセチル-8a-ヒドロキシ-
5 -cis-デカリンを、製造例 4 の方法に準じて還元することにより、
8a-ヒドロキシ- α -メチル-4a-デカリンメタノール [4a-ヒ
ドロキシ-8a-(1-ヒドロキシエチル)-cis-デカリン] を収
率 82% で得た。

10 [8a-ヒドロキシ- α -メチル-4a-デカリンメタノールのスペ
クトルデータ]

MS m/e : 198 ($[M^+]$), 180, 162, 135

製造例 8

エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン 3 ミリモル、ピアセ
チル 18 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸
15 コバルト (II) 0.015 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、酸素
雰囲気下 (1 atm)、75°C で 6 時間攪拌した。反応液中の生成物を
ガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンの転化率 75% で、2-アセチルエンドト
リシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン (収率 27%)、2-ヒドロキ
20 シエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン (収率 11%)、2,
6-ジヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン (収率 16%)、2-アセチル-6-ヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン (収率 6%)、及びジシクロ [5. 2. 1] デ
カン-2, 6-ジオン (収率 12%) が生成していた。

25 [2-アセチルエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンのス
ペクトルデータ]

MS m/e : 178 ([M⁺]), 163, 135

[2-アセチル-6-ヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンのスペクトルデータ]

MS m/e : 194 ([M⁺]), 176, 161, 134

5 製造例 9

製造例 8 の方法に準じて得られた 2-アセチルエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンを、製造例 4 の方法に準じて還元することにより、 α -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタノール [2-(1-ヒドロキシエチル) エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン] を収率 92% で得た。

[α -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタノールのスペクトルデータ]

MS m/e : 180 ([M⁺]), 162, 135

製造例 10

15 製造例 8 の方法に準じて得られた 2-アセチル-6-ヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンを、製造例 4 の方法に準じて還元することにより、6-ヒドロキシ- α -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタノール [2-ヒドロキシ-6-(1-ヒドロキシエチル) エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン] を収率 86% で得た。

[6-ヒドロキシ- α -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタノールのスペクトルデータ]

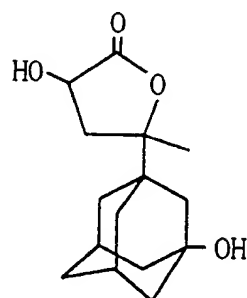
MS m/e : 196 ([M⁺]), 178, 160, 133

実施例 26

25 アクリル酸エチル 110 ミリモル、3-ヒドロキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノール 100 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミ

ド 10 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (II) 0.06 ミリモル、酢酸コバルト (III) 0.04 ミリモル及び酢酸 200 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で4時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で表される γ - (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル) - α - ヒドロキシ - γ - メチル - γ - ブチロラクトンが収率 75% で得られた。3 - ヒドロキシ - α - メチル - 1 - アダマンタンメタノールの転化率は 81% であった。

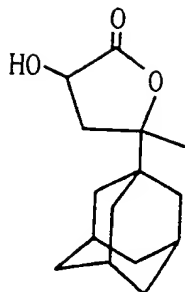
MS m/e : 266, 248, 230, 186, 151



実施例 27

3 - ヒドロキシ - α - メチル - 1 - アダマンタンメタノールに代えて、 α - メチル - 1 - アダマンタンメタノールを 100 ミリモル使用した以外は、実施例 26 と同様の操作を行ったところ、下記式で表される γ - (1 - アダマンチル) - α - ヒドロキシ - γ - メチル - γ - ブチロラクトンが収率 88% で得られた。 α - メチル - 1 - アダマンタンメタノールの転化率は 95% であった。

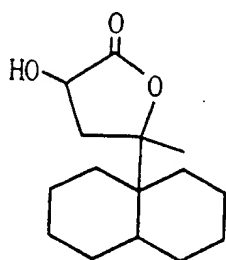
MS m/e : 250, 232, 217, 173, 135



実施例 28

3-ヒドロキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、 α -メチル-4a-デカリンメタノールを100ミリモル使用した以外は、実施例26と同様の操作行ったところ、下記式で表される γ -(4a-デカリニル)- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトンが収率69%で得られた。 α -メチル-4a-デカリンメタノールの転化率は75%であった。

MS m/e : 252, 234, 219, 175, 136

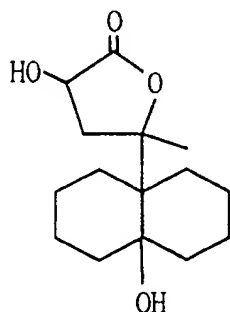


実施例 29

3-ヒドロキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、8a-ヒドロキシ- α -メチル-4a-デカリンメタノールを100ミリモル使用した以外は、実施例26と同様の操作行ったところ、下記

式で表される γ - (8 α - ヒドロキシデカリン - 4 α - イル) - α - ヒドロキシ - γ - メチル - γ - ブチロラクトンが収率 67% で得られた。8 α - ヒドロキシ - α - メチル - 4 α - デカリンメタノールの転化率は 72% であった。

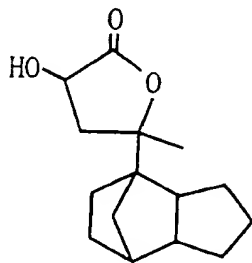
5 MS m/e : 268, 250, 232, 217, 173, 134



実施例 30

3 - ヒドロキシ - α - メチル - 1 - アダマンタンメタノールに代えて、 α - メチル - 2 - トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタノールを 100 ミリモル使用した以外は、実施例 26 と同様の操作行ったところ、下記式で表される α - ヒドロキシ - γ - メチル - γ - (2 - トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル) - γ - ブチロラクトンが収率 80% で得られた。 α - メチル - 2 - トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンメタノールの転化率は 84% であった。

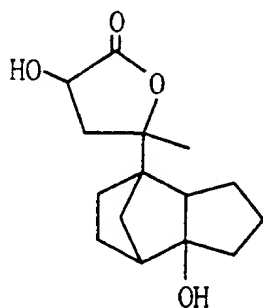
20 MS m/e : 250, 232, 217, 173, 134



実施例 3 1

3-ヒドロキシ- α -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、6-ヒドロキシ- α -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンメタノールを100ミリモル使用した以外は、実施例26と同様の操作を行ったところ、下記式で表される α -ヒドロキシ- γ -(6-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-2-イル)- γ -メチル- γ -ブチロラクトンが収率73%で得られた。6-ヒドロキシ- α -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンメタノールの転化率は80%であった。

MS m/e : 266, 248, 230, 215, 171, 132

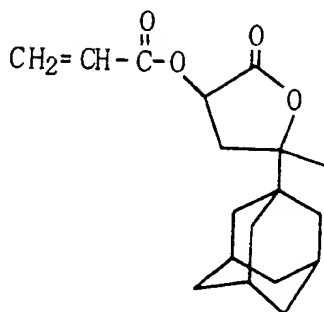


実施例 3 2

実施例27の方法に準じて得られた γ -(1-アダマンチル)- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン100ミリモル、塩化アクリロイル150ミリモル、トリエチルアミン150ミリモル及びトルエン300mlの混合物を、60℃で6時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で表される α -アクリロイルオキシ- γ -(1-アダマンチル)- γ -メチル- γ -ブチロラクトンが収率66%で得られた。 γ -(1-アダマンチル)- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトンの転化率は85

%であった。

MS m/e : 304, 232, 217, 173, 135



10 実施例 3 3

15 アクリル酸エチル 10 ミリモル、*n*-プロピルアルコール 100 ミリモル、*N*-ヒドロキシフタルイミド 1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.1 ミリモル及びアセトニトリル 54 ミリモルの混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、50 °C で 8 時間攪拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、2, 4-ジヒドロキシヘキサン酸エチルを収率 14 %、 γ -エチル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラク톤を収率 40 %、ソルビン酸エチルを収率 2 % で得た。アクリル酸エチルの転化率は 72 % であった。

20 [2, 4-ジヒドロキシヘキサン酸エチルのスペクトルデータ]

MS (EI) m/e : 176, 148, 140, 85

[γ -エチル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラク톤のスペクトルデータ]

MS (EI) m/e : 102, 83, 59, 44

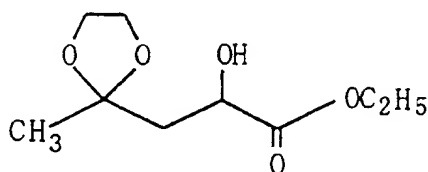
25 [ソルビン酸エチルのスペクトルデータ]

MS (EI) m/e : 140, 125, 112, 95, 67

実施例 3 4

アクリル酸エチル 10 ミリモル、2-メチル-1,3-ジオキソラン
100 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1 ミリモル、酢酸コバル
ト (II) 0.01 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.
5 1 ミリモル及びアセトニトリル 54 ミリモルの混合物を、酸素雰囲気下
(1 気圧)、50℃で8時間撹拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮
物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で
表されるβ-ヒドロキシアセタール化合物を収率90%で得た。アクリ
ル酸エチルの転化率は99%であった。

10 MS (EI) m/e : 204, 186, 159, 46

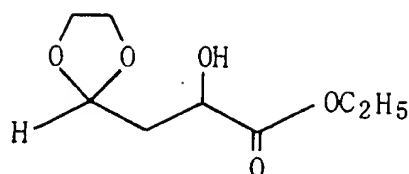


15

実施例 3 5

アクリル酸エチル 10 ミリモル、1,3-ジオキソラン 100 ミリモ
ル、N-ヒドロキシフタルイミド 1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.
01 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.1 ミリモル及
20 びアセトニトリル 54 ミリモルの混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、
50℃で8時間撹拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲ
ルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で表されるβ-
ヒドロキシアセタール化合物を収率99%で得た。アクリル酸エチルの
転化率は99%であった。

25 MS (EI) m/e : 190, 172, 145, 46



5

実施例 3 6

アクリル酸エチル 10 ミリモル、アダマンタン 50 ミリモル、N-ヒ
 ドロキシフタルイミド 1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモ
 ル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.1 ミリモル及びアセトニ
 10 トリル 54 ミリモルの混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で8
 時間攪拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲルカラムク
 ロマトグラフィーに付すことにより、下記式 (a) で表される 3- (ア
 ダマンタン-1-イル) -2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを収率 5
 5 %、下記式 (b) で表される 3- (アダマンタン-1-イル) -2-
 15 オキシプロピオン酸エチルを収率 16 %、下記式 (c) で表される 1-
 アダマンタン酢酸エチルを収率 8 % で得た。アクリル酸エチルの転化率
 は 99 % であった。

[3- (アダマンタン-1-イル) -2-ヒドロキシプロピオン酸エ
 チルのスペクトルデータ]

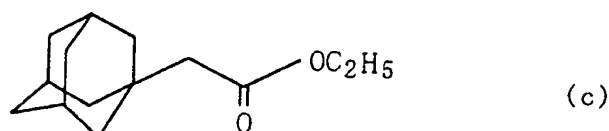
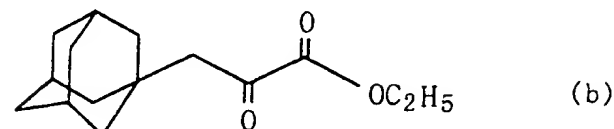
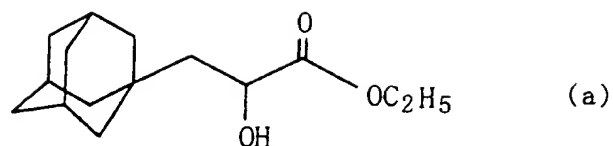
20 MS (EI) m/e : 252, 234, 135, 46

[3- (アダマンタン-1-イル) -2-オキシプロピオン酸エチル
 のスペクトルデータ]

MS (EI) m/e : 250, 221, 179, 135, 46

[1-アダマンタン酢酸エチルのスペクトルデータ]

25 MS (EI) m/e : 222, 135, 46



実施例 3 7

コバルトアセチルアセトナト (III) 0.1 ミリモルに代えて、バナジウムアセチルアセトナト (III) を 0.1 ミリモル用いた以外は、実施例 3 6 と同様の操作を行ったところ、上記式 (a) で表される 3-(アダマンタン-1-イル)-2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを収率 30%、上記式 (b) で表される 3-(アダマンタン-1-イル)-2-オキソプロピオン酸エチルを収率 50%、上記式 (c) で表される 1-アダマンタン酢酸エチルを収率 11% で得た。アクリル酸エチルの転化率は 99% であった。

実施例 3 8

2-プロパノール 50 ミリモル、アダマンタン 10 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.1 ミリモル及びアセトニトリル 54 ミリモルの混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で 8 時間攪拌した。反応混合液を濃縮した後、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α , α -ジメチル-1-アダマン

タンメタノールを収率 50 % で得た。アダマンタンの転化率は 70 % であった。

[α , α -ジメチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデータ]

5 MS (EI) m/e : 179, 176, 135, 57

10

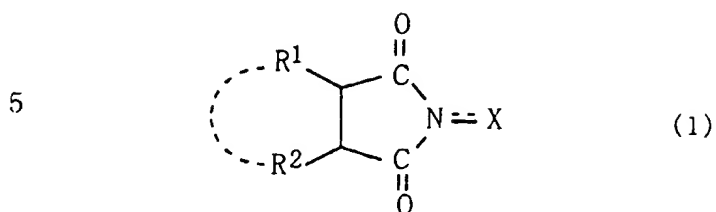
15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)

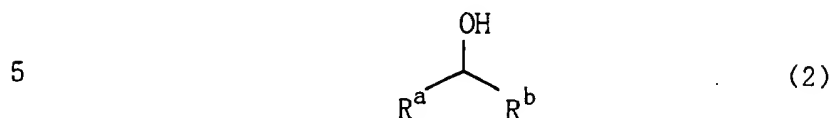


(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)

で表されるイミド化合物触媒と、酸素及び／又は該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下、(A) (A1) 酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物、(A2) カルボニル基含有化合物、及び(A3) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物から選択された安定なラジカルを生成可能な化合物と、(B) (B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物及び(B3) ヘテロ原子含有化合物から選択されたラジカル捕捉性化合物(但し、化合物(A)として1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体を用いる場合には、前記(B1)及び(B3)から選択されたラジカル捕捉性化合物)とを反応させて、前記化合物(A)と化合物(B)との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を得ることを

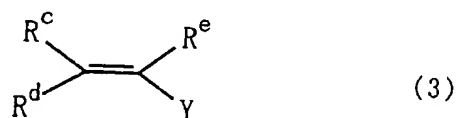
特徴とする有機化合物の製造法。

2. 分子状酸素の存在下、式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A11)下記式(2)

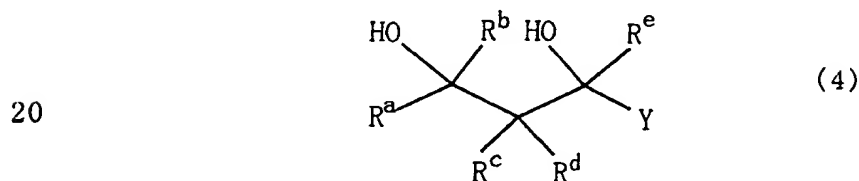


(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

10 で表されるアルコールと、(B11)下記式(3)



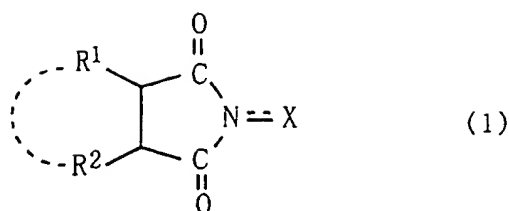
15 (式中、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e 、 Y は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式(4)



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 Y は前記に同じ)

25 で表される1, 3-ジヒドロキシ化合物を得る請求の範囲第1項記載の有機化合物の製造法。

3. 分子状酸素の存在下、下記式(1)



5

(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)

10

で表されるイミド化合物を触媒とし、(A11) 下記式(2)

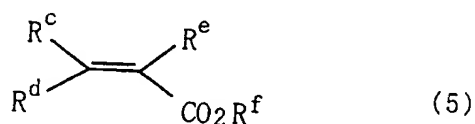
15



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい)

20

で表されるアルコールと、(B12) 下記式(5)

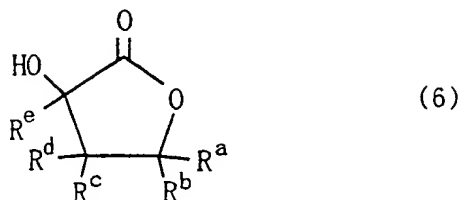


25

(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭

素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

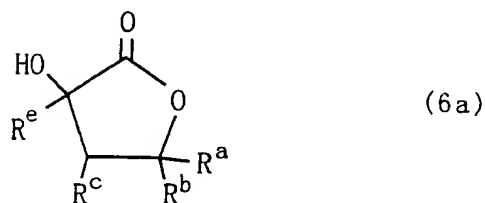
で表される α , β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させて、下記式 (6)



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e は前記に同じ)

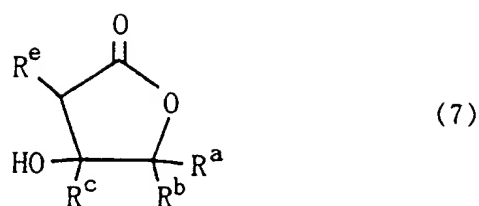
10 で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

4. 下記式 (6a)



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c と R^e は、互いに結合して、隣接する炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

20 で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒中に溶解させ、下記式 (7)



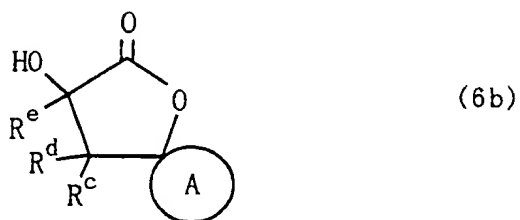
5

(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

5. 下記式(6b)

10

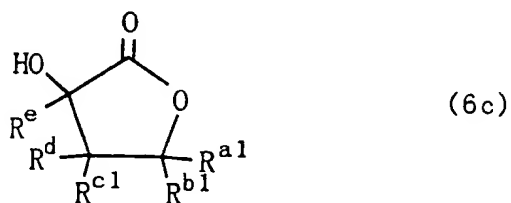


15 (式中、環Aは非芳香族性炭素環を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

20

6. 下記式(6c)

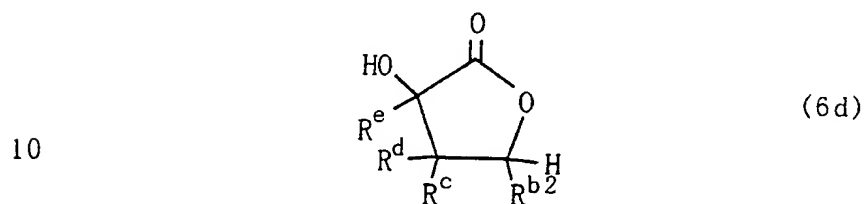


25

(式中、 R^{a1} 、 R^{b1} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は

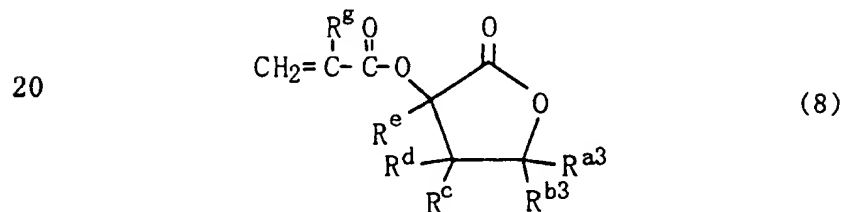
複素環式基を示し、 R^{a1} 及び R^{b1} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^{c1} はハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基を示し、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^{c1} 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、
 5 隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合と共に環を形成してもよい)
 で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

7. 下記式(6d)



(式中、 R^{b2} は、同一又は異なって、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。
 15 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい)
 で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

8. 下記式(8)

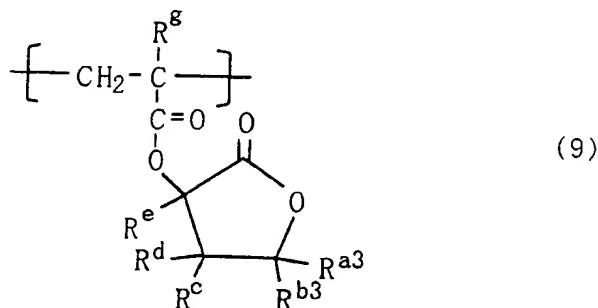


(式中、 R^{a3} 、 R^{b3} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は
 25 複素環式基を示し、 R^{a3} 及び R^{b3} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、

水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^e は水素原子又はメチル基を示す)

で表される α －（メタ）アクリロイルオキシ－ γ －ブチロラクトン誘導体。

9. 下記式（9）

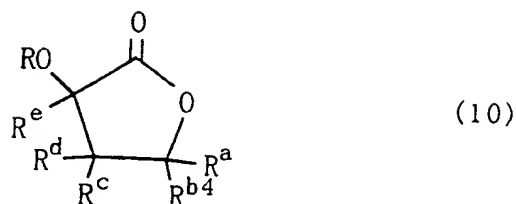


15
（式中、 R^{a3} 、 R^{b3} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a3} 及び R^{b3} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^e は水素原子又はメチル基を示す）

20 で表される構造単位を有する重合体。

10. 請求の範囲第9項記載の重合体と光酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物。

25 11. 下記式（10）



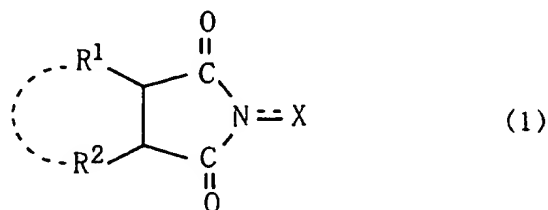
(式中、Rは水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、R^a、R^c、R^d、R^eは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、R^bは橋かけ環炭化水素基を示す。R^c、R^d、R^eは互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

10 で表されるγ-ブチロラクトン誘導体。

1 2. 橋かけ環炭化水素基が、2環系又は3環系の橋かけ環炭化水素基である請求の範囲第11項記載のγ-ブチロラクトン誘導体。

1 3. 橋かけ環炭化水素基における橋かけ環が、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環又はノルボルネン環である請求の範囲第11項記載のγ-ブチロラクトン誘導体。

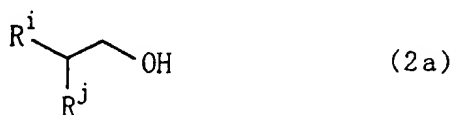
1 4. 分子状酸素の存在下、下記式(1)



25 (式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコ

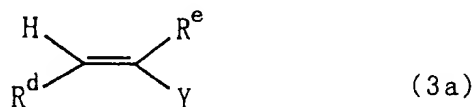
キシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、
 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族
 性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示す。前
 記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は
 5 芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-
 置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)

で表されるイミド化合物を触媒とし、(A12) 下記式(2a)



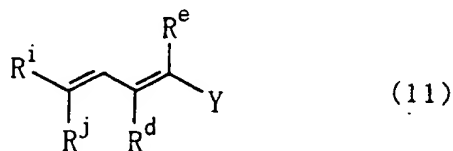
(式中、 R^1 、 R^1 は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。
 R^1 、 R^1 は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してい
 てもよい)

で表されるアルコールと、(B13) 下記式(3a)



(式中、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、
 Yは電子吸引性基を示す。 R^d 、 R^e 、Yは互いに結合して、隣接する炭
 20 素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

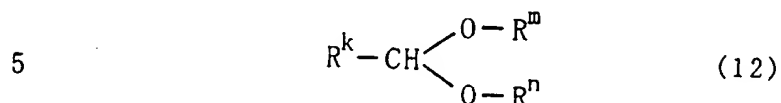
で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式(11)



(式中、 R^d 、 R^e 、 R^1 、 R^1 、Yは前記に同じ)

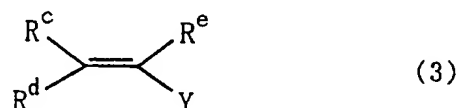
で表される共役不飽和化合物を得る共役不飽和化合物の製造法。

15. 分子状酸素の存在下、式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A13)下記式(12)

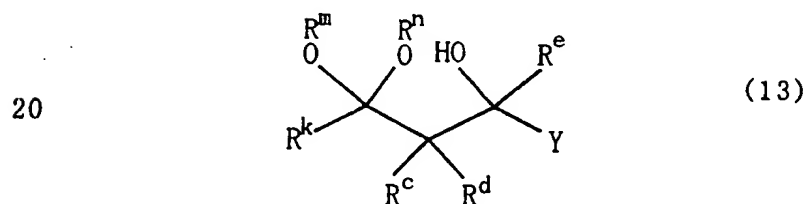


(式中、 R^k 、 R^m 、 R^n は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^m 、 R^n は、互いに結合して、式中に示される隣接する2個の酸素原子及び炭素原子と共に環を形成していてもよい)

10 で表されるアセタールと、(B11)下記式(3)



15 (式中、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e 、 Y は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成していてもよい)で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式(13)



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^k 、 R^m 、 R^n 、 Y は前記に同じ)

25 で表されるβ-ヒドロキシアセタール化合物を得る請求の範囲第1項記載の有機化合物の製造法。

16. 分子状酸素の存在下、式(1)で表されるイミド化合物を触媒

とし、(A31) 下記式 (14)

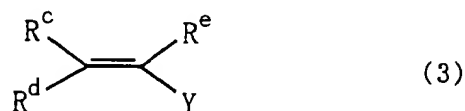


5

(式中、 R^o 、 R^p 、 R^q は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^o 、 R^p 、 R^q は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B11) 下記式 (3)

10

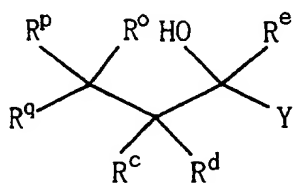


(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す。 R^c 、 R^d 、 Y は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

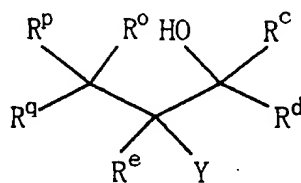
15

で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式 (15) 及び式 (16)

20



(15)



(16)

(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^o 、 R^p 、 R^q 、 Y は前記に同じ)

25

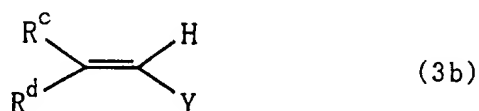
から選択された少なくとも1種のヒドロキシ化合物を得る請求の範囲第1項記載の有機化合物の製造法。

17. 分子状酸素の存在下、式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A31)下記式(14)



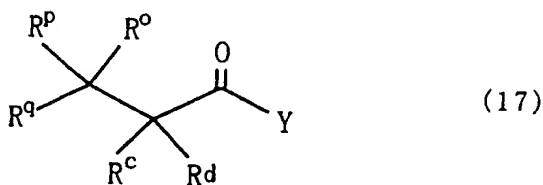
(式中、 R^o 、 R^p 、 R^q は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^o 、 R^p 、 R^q は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

10 で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B14)下記式(3b)



(式中、 R^c 、 R^d は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す。 R^c 、 R^d 、 Y は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

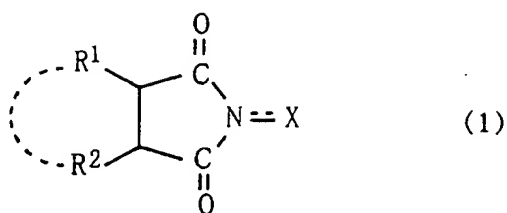
で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式(17)



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^o 、 R^p 、 R^q 、 Y は前記に同じ)

で表されるカルボニル化合物を得る請求の範囲第1項記載の有機化合物の製造法。

18. 分子状酸素の存在下、下記式(1)



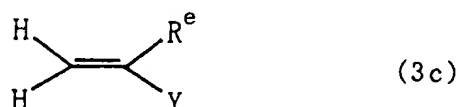
(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)

で表されるイミド化合物を触媒とし、(A31) 下記式(14)



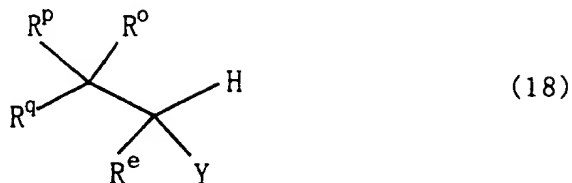
(式中、 R^o 、 R^p 、 R^q は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^o 、 R^p 、 R^q は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B15) 下記式(3c)



(式中、 R^e は水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引性基を示す)

で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式 (18)



(式中、 R^o 、 R^o 、 R^p 、 R^q 、 Y は前記に同じ)

で表される有機化合物を得る電子吸引基含有化合物の製造法。

19. 分子状酸素の存在下、式 (1) で表されるイミド化合物を触媒とし、(A11) 下記式 (2)



(式中、 R^o 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^o 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい)

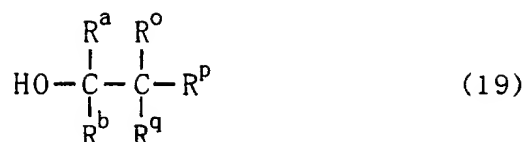
で表されるアルコールと、(B21) 下記式 (14)



(式中、 R^o 、 R^p 、 R^q は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^o 、 R^p 、 R^q は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させて、下記式 (19)

)



5

(式中、 R^a 、 R^b 、 R^o 、 R^p 、 R^q は前記に同じ)

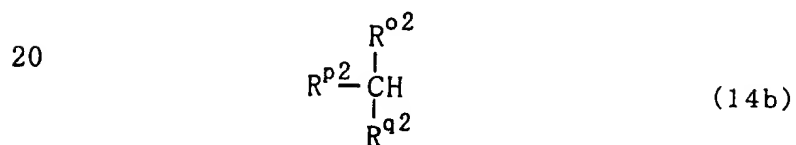
で表されるアルコールを得る請求の範囲第1項記載の有機化合物の製造法。

20. 分子状酸素の存在下、式(1)で表されるイミド化合物を触媒とし、(A32) 下記式(14a)



15 (式中、 R^{o1} 、 R^{p1} 、 R^{q1} は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^{o1} 、 R^{p1} 、 R^{q1} は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、(B22) 下記式(14b)



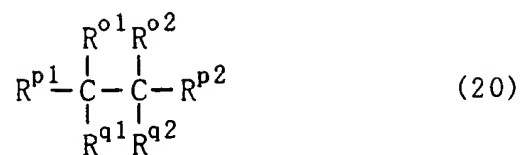
20

(式中、 R^{o2} 、 R^{p2} 、 R^{q2} は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^{o2} 、 R^{p2} 、 R^{q2} は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成して

25

で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させて、下記式(20

)



5

(式中、 R^{o1} 、 R^{p1} 、 R^{q1} 、 R^{o2} 、 R^{p2} 、 R^{q2} は前記に同じ)

で表されるカップリング生成物を得る請求の範囲第1項記載の有機化合物の製造法。

21. 金属化合物を助触媒として用いる請求の範囲第1項～第3項及び第14項～第20項の何れかの項に記載の製造法。

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07B37/02, 37/04, 41/00, C07C2/82, 13/615, 29/32,
31/137, 67/333, 69/675, 69/716, 69/732, C07D307/32, 317/30,
C08F20/28, C08L33/14 // B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07B37/00-37/04, 41/00-41/12, C07C2/82, 13/615,
29/32, 31/137, 67/333-67/347, 69/675, 69/716, 69/732,
C07D307/32, 317/30, C08F20/28, C08L33/14, B01J31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 98/40337, A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 17 September, 1998 (17.09.98) & JP, 11-106360, A & EP, 927711, A1	1-3, 14-21
A	GROCHOWSKI, E. et al., "Reaction of diethyl azodicarboxylate with ethers in the presence of N-hydroxyimides as catalysts", SYNTHESIS, 1977, No.10, p.718-p.720	1-3, 14-21
A	US, 5714619, A (Sigma-Tau Industrie Farmaceutiche Riunite S.p.a.), 03 February, 1998 (03.02.98) & EP, 765876, A1 & JP, 9-110851, A & CA, 2181012, A1 & KR, 97015583, A	4
A	JP, 10-212283, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98) (Family: none)	4
X	ROUDIER, J. F. & FOUCAUD, A. "Clay-catalyzed ene reactions. Synthesis of γ -lactones", Tetrahedron Letters, 1984, Vol.25, No.39, p.4375-p.4378 Especially, page 4377, compound 12	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2000 (25.02.00)

Date of mailing of the international search report
07 March, 2000 (07.03.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FRONZA, G. et al., "Stereochemistry of the microbial reduction of ketolactones", Biotechnology Letters, 1994, Vol.16, No.10, p.1047-p.1052 Especially, page 1049, Fig. 12	6,7
X	MUNOZ, A. H. et al., "Preparation of α -hydroxy- γ -lactones and their application in the synthesis of α , β -butenolides, α -alkylidene- γ -lactones and furans", Journal of Chemical Research (Synop.), 1993, No.2, p.68-p.69, especially, page 68, compound 6	6,7
X	FRONZA, G. et al., "Enzyme-assisted synthesis of (S)-sotolon", Tetrahedron Letters, 1992, Vol.33, No.38, p.5625-p.5628, especially, page 5626, compounds 3,5	6,7
X	SEEBACH, D. & WASMUTH, D. "Preparation of erythro-2-hydroxy-succinic acid derivatives from malic esters", Helvetica Chimica Acta, 1980, Vol.63, No.1, p.197-p.200, especially, page 198, compound 5	6,7
X	BRENNA, E. et al., "On a baker's yeast-mediated approach to verapamil's optically active intermediates", Tetrahedron, 1997, Vol.53, No.30, p.10555-p.10564 especially, page 10556, compounds 9-11	6
X	FOGLIATO, G. et al., "Bakers' yeast-mediated synthesis of (R)-aminogluthetimide", The Journal of Organic Chemistry, 1995, Vol.60, No.17, p.5693-p.5695, especially, page 5693, compounds 6,7	6
X	FRONZA, G. et al., "Bakers' Yeast Mediated Preparation of Esters of (R)- and (S)-Ethyl 2-Formyl-3-hydroxy-2-methyl-propionate", The Journal of Organic Chemistry, 1994, Vol.59, No.12, p.3487-p.3489 especially, page 3488, compounds 2a,3a	6
X	US, 4843093, A (Ajinomoto Co., Inc.), 27 June, 1989 (27.06.89) & JP, 63-135378, A	7
X A	JP, 10-307396, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98)	8-10 11-13
A	JP, 9-90637, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 April, 1997 (04.04.97) & US, 5968713, A & US, 6013416, A & DE, 19626003, A1	8-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07B37/02, 37/04, 41/00, C07C2/82, 13/615, 29/32,
31/137, 67/333, 69/675, 69/716, 69/732, C07D307/32, 317/30,
C08F20/28, C08L33/14 // B01J31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07B37/00-37/04, 41/00-41/12, C07C2/82, 13/615,
29/32, 31/137, 67/333-67/347, 69/675, 69/716, 69/732,
C07D307/32, 317/30, C08F20/28, C08L33/14, B01J31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、CAOLD (STN)、REGISTRY (STN)、CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 98/40337, A1 (ダイセル化学工業株式会社) 17. 9月. 1998 (17. 09. 98) & JP, 11-106360, A & EP, 927711, A1	1-3, 14-21
A	GROCHOWSKI, E. et al., "Reaction of diethyl azodicarboxylate with ethers in the presence of N-hydroxyimides as catalysts", SYNTHESIS, 1977, No. 10, p. 718-p. 720	1-3, 14-21
A	US, 5714619, A (Sigma-Tau Industrie Farmaceutiche Riunite S.p.a.) 3. 2月. 1998 (03. 02. 98) & EP, 765876, A1 & JP, 9-110851, A & CA, 2181012, A1 & KR, 97015583, A	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 02. 00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4 H

9357

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-212283, A (三菱レイヨン株式会社) 11. 8月. 1998 (11. 08. 98) (ファミリーなし)	4
X	ROUDIER, J. F. & FOUCAUD, A. "Clay-catalyzed ene reactions. Synthesis of γ -lactones", Tetrahedron Letters, 1984, Vol. 25, No. 39, p. 4375-p. 4378 特に、第4377頁 化合物12 参照	5
X	FRONZA, G. et al., "Stereochemistry of the microbial reduction of ketolactones", Biotechnology Letters, 1994, Vol. 16, No. 10, p. 1047-p. 1052 特に、第1049頁 Figure 2 参照	6, 7
X	MUNOZ, A. H. et al., "Preparation of α -hydroxy- γ -lactones and their application in the synthesis of α , β -butenolides, α -alkylidene- γ -lactones and furans", Journal of Chemical Research (Synop.), 1993, No. 2, p. 68-p. 69 特に、第68頁 化合物6 参照	6, 7
X	FRONZA, G. et al., "Enzyme-assisted synthesis of (S)-sotolon", Tetrahedron Letters, 1992, Vol. 33, No. 38, p. 5625-p. 5628 特に、第5626頁 化合物3, 5 参照	6, 7
X	SEEBACH, D. & WASMUTH, D. "Preparation of erythro-2-hydroxy-succinic acid derivatives from malic esters", Helvetica Chimica Acta, 1980, Vol. 63, No. 1, p. 197-p. 200 特に、第198頁 化合物5 参照	6, 7
X	BRENNA, E. et al., "On a baker's yeast-mediated approach to verapamil's optically active intermediates", Tetrahedron, 1997, Vol. 53, No. 30, p. 10555-p. 10564 特に、第10556頁 化合物9~11 参照	6
X	FOGLIATO, G. et al., "Bakers' yeast-mediated synthesis of (R)-aminogluthethimide", The Journal of Organic Chemistry, 1995, Vol. 60, No. 17, p. 5693-p. 5695 特に、第5693頁 化合物6, 7 参照	6
X	FRONZA, G. et al., "Bakers' Yeast Mediated Preparation of Esters of (R)- and (S)-Ethyl 2-Formyl-3-hydroxy-2-methyl-propionate", The Journal of Organic Chemistry, 1994, Vol. 59, No. 12, p. 3487-p. 3489 特に、第3488頁 化合物2a, 3a 参照	6
X	US, 4843093, A (Ajinomoto Co., Inc.) 27. 6月. 1989 (27. 06. 89) & J P, 63-135378, A	7
X A	J P, 10-307396, A (富士写真フィルム株式会社) 17. 11月. 1998 (17. 11. 98) (ファミリーなし)	8-10 11-13
A	J P, 9-90637, A (富士写真フィルム株式会社) 4. 4月. 1997 (04. 04. 97) & US, 5968713, A & US, 6013416, A & DE, 19626003, A1	8-13